Synthese von 2,3-Dihydro-1,3,2λ^5-benzoxazaphospholen. Strukturanalyse ihrer Permutationsisomeren und Untersuchung ihrer Tautomeriegleichgewichte

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Richard Haller
aus Neuenbürg/Enz

1981

81/400

Synthese von 2,3-Dihydro-1,3,2λ^5-benzoxazaphospholen. Strukturanalyse ihrer Permutationsisomeren und Untersuchung ihrer Tautomeriegleichgewichte.

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Richard Haller
aus Neuenbürg/Enz

1981

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 2. September 1981

Dekan : Prof. Dr. E. Reinhard

1. Berichterstatter : Prof. Dr. H. Stegmann

2. Berichterstatter : Priv.Doz. Dr. W. Winter

Abstract

Richard Haller:
Synthese von 2,3-Dihydro-1,3,2λ^5-benzoxazaphospholen. Strukturanalyse ihrer Permutationsisomeren und Untersuchung ihrer Tautomeriegleichgewichte

An einer Vielzahl synthetisierter 2,3-Dihydro-1,3,2λ^5-benzoxazaphosphole wurden Permutationsisomere (PI) aufgefunden. Die Struktur dieser in einem dynamischen Gleichgewicht vorliegenden Isomeren, die durch reguläre Prozesse ineinander übergehen, wurde mittels der ^{31}P-NMR und ^{13}C-NMR-Spektroskopie gesichert.
In den monocyclischen Phosphoranen belegen die Phosphorliganden O und N eine axial-equatoriale Position in der TBP des ((V)-Phosphors, während sich die exocyclischen P-C-Liganden entsprechend ihrer Apicophilie anordnen (Röntgenstrukturanalyse), in Lösung aber ihre Positionen wechseln.
Die Zuordnung der Isomeren zu den unterhalb eines typischen Koaleszenzgebiets auftretenden ^{31}P- und ^{13}C-NMR-Signalen gelang eindeutig mit Hilfe der ^{31}P-^{13}C-Kopplungen, die an Benzoxazaphospholen mit ^{13}C-markierter P-Methylgruppe vermessen werden konnten. Für das Isomere "CH_3 equatorial" registriert man bei -65^{o}C einen J_{PC}-Wert von 116 Hz, während die kleinere Kopplung mit J_{PC} = 43 Hz dem Isomeren "CH_3 axial" zukommt. Bei einem als Modellsubstanz synthetisierten spirocyclischen 2,3-Dihydrobenzoxazaphosphol ist die P-CH_3-Gruppe in der equatorialen Position fixiert (keine PI). Die $^{1}J_{PC(eq)}$-Kopplung von 112 Hz sichert die obige Zuordnung der Isomeren.
Es konnte gezeigt werden, daß für die Bewertung der Apicophilie von Liganden sterische Einflüsse von Bedeutung sind.
Durch ^{31}P- und ^{1}H-NMR-Untersuchungen wurde das temperatur- und lösungsmittelabhängige Tautomeriegleichgewicht zwischen dem cyclischen 2,3-Dihydro-benzoxazaphosphol und dem offenen 2-Hydroxy-phenylimino-phosphoran quantiativ untersucht. Die thermodynamischen Parameter wurden ermittelt und Substituenteneinflüsse diskutiert.
Die IR-Spektren setzen sich additiv aus den Einzelspektren der Tautomeren zusammen und sind daher sehr kompliziert. Durch systematische Analyse konnten die charakteristischen Absorptionen erkannt und zugeordnet werden.
Die massenspektroskopischen Befunde bei den spirocyclischen 2-Phenyl-2,2-(2,2'-biphenylylen)-2,3-dihydro-1,3,2λ^5-benzoxazaphospholen deuten auf eine irreversible thermisch induzierte Phosphoran-Phosphin-Umlagerung hin.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548922_0009

Die vorliegende Arbeit wurde mit Unterbrechungen in der Zeit von April 1975 bis April 1980 am Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. H.B. Stegmann durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. H.B. Stegmann danke ich für viele Anregungen und die großzügige Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. K. Scheffler danke ich für wertvolle Diskussionen bei spektroskopischen Problemen.

Meinen Eltern und Marianne

Inhaltsverzeichnis

		Seite
I.	Einleitung und Problemstellung	1
II.	Synthese der tautomeren (2-Hydroxyphenylimino)phosphorane / 2,3-Dihydro-1,3,2λ^5-benzoxazaphosphole	6
	1. Vorbemerkungen und Syntheseplanung	6
	2. Darstellung der Ausgangsverbindungen	10
	2.1. Tertiäre Phosphane	10
	2.2. 2-Aminophenole	11
	3. Synthesen der (2-Hydroxyphenylimino) phosphorane bzw. 2,3-Dihydro-1,3,2λ^5-benzoxazaphosphole	12
III.	Eigenschaften und Stabilität	17
IV.	IR-spektroskopische Untersuchungen zur Identifizierung der tautomeren (2-Hydroxyphenylimino)phosphorane / 2,3-Dihydro-1,3,2λ^5-benzoxazaphosphole	20
	1. Einführung	20
	2. IR-Spektren der 2,3-Dihydro-1,3,2λ^5-benzoxazaphosphole	21
	3. IR-Spektren der (2-Hydroxyphenylimino)phosphorane	24
	4. Identifizierung der Tautomeren	27
V.	Massenspektroskopische Untersuchungen	30
VI.	Kristallstruktur des 5,7-Di-tert.-butyl-2-diphenyl-^{13}C-2-methyl-2,3-dihydro-1,3,2λ^5-benzoxazaphosphols	39
	1. Einführung	39
	2. Strukturdaten	40
	3. Diskussion der Molekülstruktur	42

Seite

VII. ^{1}H-NMR-Untersuchungen an (2-Hydroxyphenylimino)phosphoranen / 2,3-Dihydro-1,3,2λ^{5}-benzoxazaphospholen 45

1. ^{1}H-NMR-Spektren der P-Triarylverbindungen 45

2. ^{1}H-NMR-Spektren der 2,2'-Biphenylylen-2,3-dihydrobenzoxazaphosphole 55

3. ^{1}H-NMR-Spektren der (2-Hydroxyphenylimino)phosphorane / 2,3-Dihydro-benzoxazaphosphole mit P-Alkylsubstituenten 58

VIII. Phosphorresonanzspektren 61

1. ^{31}P-NMR-Daten 61

2. Diskussion der ^{31}P-NMR-Ergebnisse 65

IX. Permutationsisomere 2,3-Dihydro-1,3,2λ^{5}-benzoxazaphosphole 70

1. Allgemeine Vorbemerkungen 70

2. Permutationsisomerisierungen bei 2,3-Dihydro-1,3,2λ^{5}-benzoxazaphospholen 73

2.1. Nachweis durch ^{31}P und ^{13}C-NMR-Messungen bei tiefen Temperaturen 73

2.2. Diskussion und Zuordnung der Permutationsisomeren anhand von Modellsubstanzen und energetischen Betrachtungen 82

2.3. Bestimmung thermodynamischer Größen 95

X. (2-Hydroxyphenylimino)phosphoran-2,3-Dihydro-1,3,2λ^{5}-benzoxazaphosphol-Tautomerie 97

1. Methoden zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten 97

2. Thermodynamische Parameter sowie Diskussion der Temperatur- und Substituentenabhängigkeit des Tautomeriegleichgewichtes 100

3. Lösungsmittelabhängigkeit der Tautomerie 106

XI. ESR-Untersuchungen 109

Seite

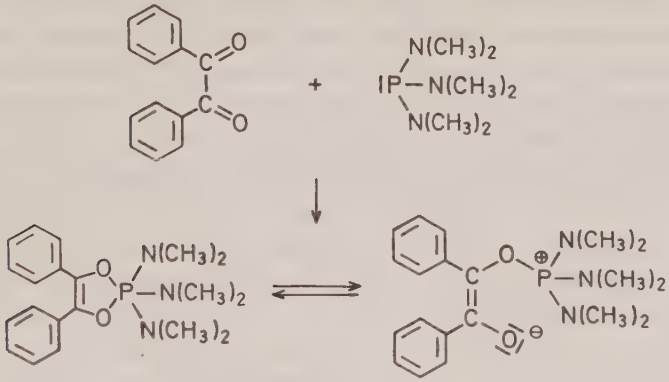
XII. Zusammenfassung 112

XIII. Experimenteller Teil 114
1. Allgemeines 114
2. Elementaranalyse 114
3. Spektroskopische Untersuchungen 115
3.1. Aufnahme der Spektren 115
3.2. Durchführung der ESR-Messungen 116
3.3. Durchführung der NMR-Messungen 116
4. Darstellung der Ausgangsverbindungen 117
4.1. Darstellung der tertiären Phosphane 117
4.1.1. Triarylphosphane 117
4.1.2. Diphenylalkylphosphane 122
4.1.3. Dialkylphenylphosphane 126
4.1.4. Triäthylphosphan 126
4.1.5. Cyclische Phosphane 127
4.2. Synthese der 2-Aminophenole 130
4.2.1. 2-Amino-4,6-di-tert.-butylphenol 130
4.2.2. 2-Amino-4-(triphenylmethyl)-6-tert.-butylphenol 130
4.2.3. 2-Amino-4-(triphenylmethyl)phenol 132
5. Synthese der (2-Hydroxyphenylimino)phosphorane / 2,3-Dihydro-1,3,2λ^5-benzoxazaphosphole 132
5.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung aus Dibromphosphoranen 132
5.2. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung aus Dichlorphosphoranen 133

XIV. Literaturverzeichnis 138

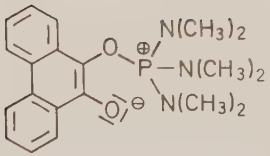
I. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Gleichgewichte zwischen tetrakoordinierten und pentakoordinierten Phosphorverbindungen wurden erstmals 1967 von F. Ramirez et al. beschrieben.[1,2] Bei der Umsetzung von Benzil mit Tris(dimethylamino)phosphan konnten sie zwei kristalline Formen isolieren, die in Lösung miteinander im Gleichgewicht stehen.

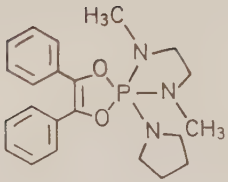


$\delta^{31}P$ = -30,2 ppm in 0,8 M Hexan
$\delta^{31}P$ = -13,1 ppm in 1,0 M CH_2Cl_2

Da die Äquilibrierung im Vergleich zur NMR-Zeitskala sehr schnell ist, finden diese Autoren nur ein ^{31}P-NMR-Signal, dessen chemische Verschiebung gegenüber H_3PO_4 zwischen den Werten der beiden Formen liegt und die Lage des Gleichgewichts damit festlegt. Die Extremwerte des Triaminodioxyphosphorans und des Triaminooxyphosphonium-Ions sind allerdings nicht bekannt. Es existiert aber Datenmaterial von sehr nah verwandten Verbindungen, die in Lösung ausschließlich in der dipolaren bzw. cyclischen Form vorliegen.



$\delta^{31}P$ = +38,6 ppm



$\delta^{31}P$ = -41,8 ppm

Im Falle der von H.B. Stegmann und Mitarbeiter beschriebenen Iminophosphoran-Benzoxazaphospholin-Tautomerie[3,4] ist der Austausch zwischen der P(IV)-Form A und der P(V)-Form B langsam, sodaß in den ^{1}H-entkoppelten ^{31}P-NMR-Spektren bei Raumtemperatur zwei Singuletts unterschiedlicher Intensität, aber vergleichbarer Linienbreite, registriert werden, die im Resonanzbereich tetrakoordinierter[5,6] bzw. pentakoordinierter[7,8] Phosphorspezies liegen.

A B

So entspricht das bei tiefem Feld (Standard H_3PO_4) liegende Signal bei ca. 10 ppm dem acyclischen (2-Hydroxyphenylimino) phosphoran A, während die Hochfeldabsorption bei ca. -45 ppm eindeutig die Pentakoordination des Phosphors im cyclischen 2,3-Dihydro-benzoxazaphosphol B belegt.

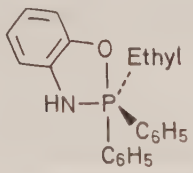
Da die Signalintensitäten den Konzentrationen der Tautomeren proportional sind, war es ein erstes Ziel der vorliegenden Arbeit, durch quantitative Kernresonanzmessungen das Gleichgewicht $\underline{A} \rightleftharpoons \underline{B}$ näher zu untersuchen. Durch sowohl ^{31}P-NMR- als auch ^{1}H-NMR-Messungen bei verschiedenen Temperaturen soll die Gleichgewichtslage an teils bekannten, teils neu zu synthetisierenden Verbindungen in unterschiedlichen Lösungsmitteln bestimmt werden. Die Kenntnis der Gleichgewichtskonstanten erlaubt es, die thermodynamischen Parameter ΔG, ΔH und ΔS zu ermitteln. Anhand dieser Daten soll die Temperatur-, Lösungsmittel- und Substituentenabhängigkeit der Tautomerie diskutiert werden. Damit sollte es auch möglich sein, die Lage des Gleichgewichtes so zu steuern, daß Spezies der einen oder anderen Form gezielt dargestellt werden können.

Aus vorliegenden ^{31}P-NMR-Untersuchungen an (2-Hydroxyphenylimino)ethyldiphenylphosphoranen[9] geht hervor, daß das Hochfeldsignal des pentakoordinierten Phosphors bei Temperaturerniedrigung nach anfänglicher Linienverbreiterung unterhalb 250 K deutlich in zwei Signale unterschiedlicher Intensität aufgetrennt ist. Zusätzlich konnte beobachtet werden, daß diese Resonanzlinien bei einigen Benzoxazaphospholinen unter günstigen Meßbedingungen unterhalb 210 K eine weitere kleine Aufspaltung erfahren. Diese Phänomene lassen auf Permutationsisomere (PI) schließen, die sich nur hinsichtlich der Verteilung des Ligandensatzes auf das Gerüst des pentakoordinierten Phosphors unterscheiden.[10]

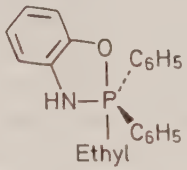
In der trigonalen Bipyramide (TBP) des P(V)-Phosphors mit zwei axialen und drei equatorialen Positionen wird die Plazierung der Liganden im Valenzgerüst durch deren Elektronegativität mitbestimmt[8] (Polaritätsregel). Ebenso ist die generell bevorzugte axial-equatoriale Anordnung von fünfgliedrigen Ringen nicht mehr in Frage gestellt.[8,11] Unter Annahme einer trigonal-bipyramidalen Ligandenanordnung[+)]

[+)] Theoretisch ist für pentakoordinierte Phosphorspezies aber auch die im allgemeinen energiereichere Anordnung der Liganden in einer quadratischen Pyramide möglich.[13]

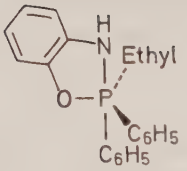
könnten für das Aufspaltungsmuster die Permutationsisomeren a, b, c, d verantwortlich sein[9], die durch Liganden-Permutationen[10] wechselseitig ineinander umwandelbar sind.



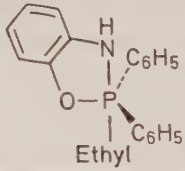
ⓐ



ⓑ



ⓒ



ⓓ

Diese Vorstellung entspricht dem von Holmes[12] entwickelten Modell zur Berechnung relativer Konformationsenergien. Danach besitzt a die geringste relative Energie aller theoretisch möglichen trigonal-bipyramidalen Grundzustände. In Übereinstimmung mit der Polaritätsregel und dem Ringspannungseffekt wurde versuchsweise bereits früher[9] dem intensivsten ^{31}P-NMR Hochfeldsignal das Isomere a, dem schwächeren Signal das Isomere b zugewiesen. Eine experimentell gesicherte Zuordnung der Resonanzlinien zu bestimmten Permutationsisomeren konnte bisher allerdings nicht getroffen werden und war das Hauptziel der vorliegenden Arbeit. Infolge der unterschiedlichen s-Anteile[8] axialer und equatorialer Bindungen in der TBP sind auch Kopplungsunterschiede[14] entsprechend gebundener magnetischer Teilchen mit dem Phosphor-Zentralatom zu erwarten, sodaß dieses Problem durch kombinierte Anwendung der ^{31}P-NMR, ^{13}C-NMR und ^{1}H-NMR Spektroskopie an dazu geeigneten, neu zu synthetisierenden Ver-

bindungen gelöst werden soll.

Des weiteren soll eine Verbindung mit guten kristallinen Eigenschaften ausgewählt werden, um damit eine Röntgenstrukturanalyse durchführen zu können. Die Kristallstrukturdaten geben Informationen über die Struktur des thermodynamisch stabilsten Permutationsisomeren.

II. Synthese der tautomeren (2-Hydroxyphenylimino)-phosphorane / 2,3-Dihydro-1,3,2λ^5-benzoxazaphosphole[+)]

1. Vorbemerkungen und Syntheseplanung

Bedingt durch die Änderung der Koordinationszahl der Phosphors von 4 nach 5 und der daraus resultierenden unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der ^{31}P-Resonanzfrequenzen ist durch den Ringschluß auch die elektronische Umgebung der Protonen in A und B differenziert, sodaß in den ^{1}H-NMR-Spektren - vornehmlich im aliphatischen Absorptionsbereich - die Verdopplung einiger Resonanzsignale zu beobachten ist.[3,18] Prinzipiell kann daher, bei geeigneter Substituentenwahl, neben der ^{31}P-NMR- auch die ^{1}H-NMR-Spektroskopie als ausgezeichnete Untersuchungsmethode zur Erfassung des Tautomeriegleichgewichtes A⇌B angesehen werden.

A ⇌ B

Um exakte quantitative ^{1}H-NMR-Messungen durchführen zu können, wird allerdings eine weder durch benachbarte Resonanzsignale noch durch Kopplungen gestörte Meßsonde benötigt.

[+)] Im folgenden werden die Verbindungen, die korrekterweise als Gleichgewichte der tautomeren Formen A und B aufzufassen sind, teilweise verkürzt als Iminophosphorane (IP) bzw. Benzoxazaphosphole bezeichnet.

Da aromatisch gebundene tert.-Butylprotonen diese Bedingungen erfüllen und sich zudem durch relativ hohe Intensitäten auszeichnen, wurden in dieser Arbeit vorwiegend Verbindungen mit tert.-Butylsubstituenten am N-Phenylrest synthetisiert.

Vorliegende spektroskopische Daten[3,9] und orientierende Messungen lassen den Einfluß der Alkylreste R^1 und R^2 auf die Lage des Gleichgewichtes abschätzen. Damit ist für einige Verbindungen die für quantitative NMR-Messungen notwendige Bedingung erfüllbar: Das Vorliegen beider Tautomeren (bei Raumtemperatur) in einem geeigneten Lösungsmittel in annähernd gleicher Konzentration, d.h. eine günstige Ausgangslage für Temperaturmessungen.

Zum Studium der Permutationsisomerie mittels der ^{31}P-NMR-Spektroskopie wurden wegen der direkten Einflüsse der Substituenten auf die Meßsonde, nämlich den Phosphorkern selbst, die phosphorständigen Reste R^3, R^4, R^5 systematisch variiert.

In Tabelle 1 sind die nach verschiedenen Methoden dargestellten Verbindungen zusammengestellt. Die Zuordnung der Substituenten stimmt mit der Bezifferung auf Seite 6 überein, wobei allerdings die Positionen der Liganden in der TBP des P(V)-Phosphors dadurch nicht festgelegt sein sollen.

Tab. 1. Dargestellte (2-Hydroxy-phenylimino) phosphorane bzw. 2,3-Dihydro 1,3,2 λ^5-benzoxazaphosphole

Verb.	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5
1[a]	t-C_4H_9	t-C_4H_9	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5
2[a]	t-C_4H_9	$C(C_6H_5)_3$	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5
3	t-C_4H_9	t-C_4H_9	C_6H_5	C_6H_5	4-CH_3-C_6H_4
4	t-C_4H_9	$C(C_6H_5)_3$	C_6H_5	C_6H_5	4-CH_3-C_6H_4
5	t-C_4H_9	t-C_4H_9	C_6H_5	C_6H_5	2-CH_3-C_6H_4
6	t-C_4H_9	$C(C_6H_5)_3$	C_6H_5	C_6H_5	2-CH_3-C_6H_4
7	t-C_4H_9	t-C_4H_9	C_6H_5	C_6H_5	4-$C(CH_3)_3$-C_6H_4
8	t-C_4H_9	t-C_4H_9	C_6H_5	C_6H_5	4-OCH_3-C_6H_4
9	t-C_4H_9	$C(C_6H_5)_3$	C_6H_5	C_6H_5	4-OCH_3-C_6H_4
10	t-C_4H_9	t-C_4H_9	C_6H_5	4-CH_3-C_6H_4	4-CH_3-C_6H_4
11	t-C_4H_9	$C(C_6H_5)_3$	C_6H_5	4-CH_3-C_6H_4	4-CH_3-C_6H_4
12	t-C_4H_9	t-C_4H_9	C_6H_5	C_6H_5	CH_3
13[b]	t-C_4H_9	t-C_4H_9	C_6H_5	C_6H_5	CH_3
14[a]	t-C_4H_9	$C(C_6H_5)_3$	C_6H_5	C_6H_5	CH_3
15[b]	t-C_4H_9	$C(C_6H_5)_3$	C_6H_5	C_6H_5	CH_3
16	H	$C(C_6H_5)_3$	C_6H_5	C_6H_5	CH_3
17	t-C_4H_9	t-C_4H_9	C_6H_5	C_6H_5	C_2H_5
18[a]	t-C_4H_9	$C(C_6H_5)_3$	C_6H_5	C_6H_5	C_2H_5
19	H	$C(C_6H_5)_3$	C_6H_5	C_6H_5	C_2H_5
20	t-C_4H_9	t-C_4H_9	C_6H_5	C_6H_5	n-C_3H_7
21	t-C_4H_9	$C(C_6H_5)_3$	C_6H_5	C_6H_5	n-C_3H_7
22	t-C_4H_9	t-C_4H_9	C_6H_5	C_6H_5	i-C_3H_7
23	t-C_4H_9	$C(C_6H_5)_3$	C_6H_5	C_6H_5	i-C_3H_7
24	t-C_4H_9	t-C_4H_9	C_6H_5	C_6H_5	n-C_4H_9
25	t-C_4H_9	$C(C_6H_5)_3$	C_6H_5	C_6H_5	n-C_4H_9

Fortsetzung Tab. 1.

Verb.	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5
26	$t\text{-}C_4H_9$	$t\text{-}C_4H_9$	C_6H_5	C_6H_5	$CH_2\text{-}C_6H_5$
27	$t\text{-}C_4H_9$	$C(C_6H_5)_3$	C_6H_5	C_6H_5	$CH_2\text{-}C_6H_5$
28	$t\text{-}C_4H_9$	$C(C_6H_5)_3$	C_6H_5	CH_3	CH_3
29[a]	$t\text{-}C_4H_9$	$C(C_6H_5)_3$	C_6H_5	C_2H_5	C_2H_5
30	$t\text{-}C_4H_9$	$C(C_6H_5)_3$	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5
31[a]	$t\text{-}C_4H_9$	$C(C_6H_5)_3$	C_6H_5		
32	$t\text{-}C_4H_9$	$t\text{-}C_4H_9$	C_6H_5		
33	$t\text{-}C_4H_9$	$C(C_6H_5)_3$	C_6H_5		
34	$t\text{-}C_4H_9$	$t\text{-}C_4H_9$	C_6H_5		
35	$t\text{-}C_4H_9$	$C(C_6H_5)_3$	C_6H_5		
36	$t\text{-}C_4H_9$	$t\text{-}C_4H_9$	CH_3		

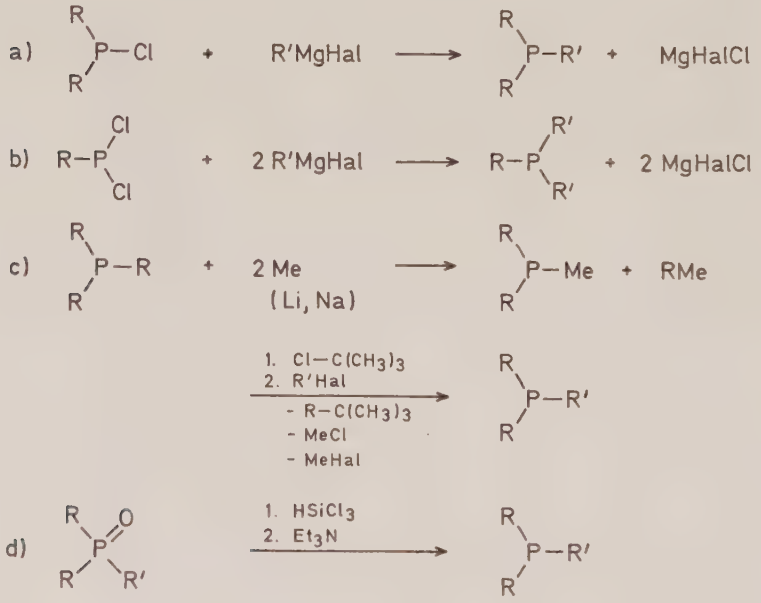
a) von G. Bauer[18], H. Amman[20], R. Grimm[21], R. Haller[9] bereits früher beschrieben

b) an der P-Methylgruppe mit ^{13}C angereichertes 12 bzw. 14

2. Darstellung der Ausgangsbedingungen

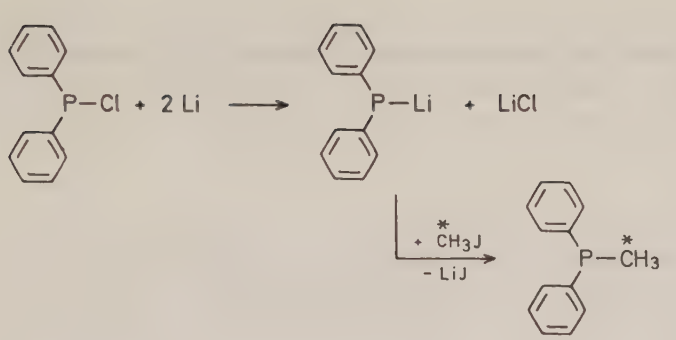
2.1. Tertiäre Phosphane

Die Synthesen erfolgten auf klassische Weise gemäß folgenden Reaktionswegen.[19]



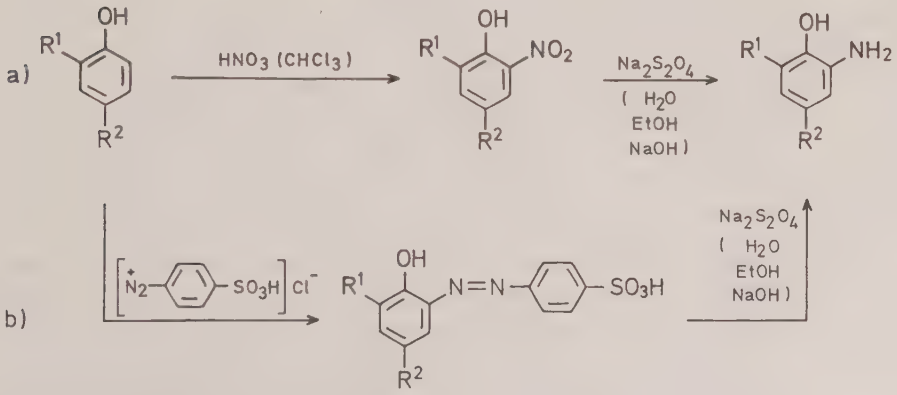
R = Aryl, R' = Aryl, Alkyl

Zur Darstellung von ^{13}C-Methyldiphenylphosphan wurde Diphenylchlorphosphan mit metallischem Lithium in siedendem Tetrahydrofuran direkt zur Reaktion gebracht. Anschließend kann das entstandene Lithiumdiphenylphosphid mit dem ^{13}C-angereicherten Methyljodid in sehr guter Ausbeute zum gewünschten Phosphan umgesetzt werden.



2.2. 2-Aminophenole

Die Synthese geht von entsprechend substituierten Alkylphenolen aus, die zunächst durch Nitrierung nach Baroni[140] (a) oder durch Kupplung mit diazotierter Sulfanilsäure[23] (b) in 2-Nitrophenole bzw. die entsprechenden Azoverbindungen übergeführt werden. Anschließend werden diese Reaktionsprodukte mit Na-Dithionit in H_2O / EtoH-alkalischem Milieu zu 2-Aminophenolen reduziert.[9,25,137]



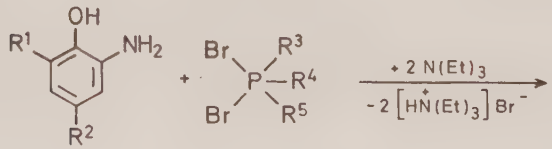
R^1, R^2 = Alkyl

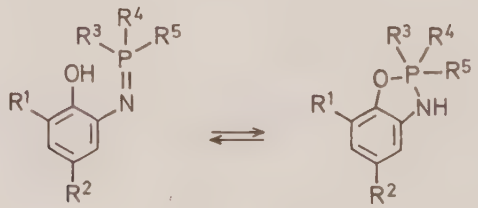
Die Reaktion nach (b) kann in einer Eintopfreaktion ohne Isolierung der Azoverbindung erfolgen. Für Verbindungen mit R^2 = Triphenylmethyl liefert nur der Weg über die Nitrophenolstufe befriedigende Ausbeuten.

3. Synthesen der (2-Hydroxyphenylimino)phosphorane bzw. 2,3-Dihydro-1,3,2λ^5-benzoxazaphosphole

Die Darstellung der (2-Hydroxyphenylimino)phosphorane erfolgte im wesentlichen in Anlehnung an die Methode von L. Horner und H. Oediger[22] durch Umsetzung von Dibromphosphoranen mit o-Aminophenolen (Weg A).

Weg A





A B

Während die hydrolyseempfindlichen, reaktionsfreudigen Dibromphosphorane durch Addition von elementarem Brom an tertiäre Phosphane (unter N_2-Atmosphäre) leicht zugänglich sind und in einer Eintopfreaktion mit den o-Aminophenolen umgesetzt werden können[15,18], steht mit Hexachlorethan erst seit jüngerer Zeit ein leicht zu handhabendes Chlorierungs-

mittel zur Verfügung.[24] Es reagiert mit tertiären Phosphanen beim Erhitzen in Acetonitril praktisch quantitativ zu den Dichlorphosphoranen.

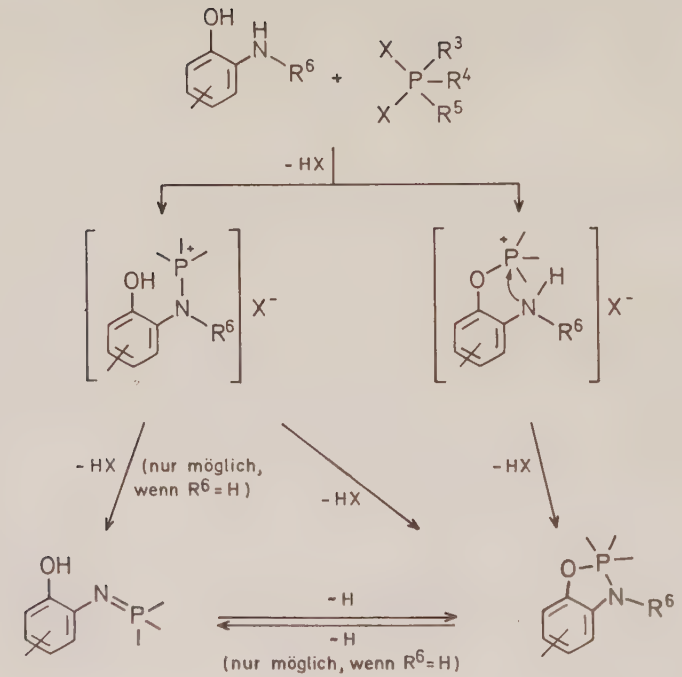
Weg B

Das mitentstehende Tetrachlorethylen stört nicht, sodaß sich (analog Weg A) die Umsetzung mit o-Aminophenolen als Eintopfreaktion durchführen läßt (Weg B).

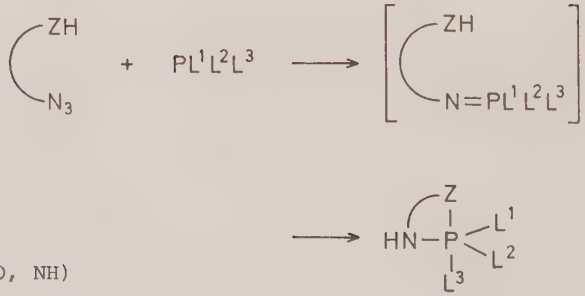
Da auch aus sekundären o-Aminophenolen[25-27] zwei Mol Halogenwasserstoff abstrahiert werden können, ist es wahrscheinlich, daß die Verbindungen nicht ausschließlich unter Beteiligung der Aminprotonen gebildet werden. Vielmehr könnten in 1. Stufe Phosphoniumstrukturen gebildet werden, die anschließend auf verschiedenen Wegen weiterreagieren können (siehe Schema 1).

Cyclisierungsreaktionen im Sinne A → B, bei denen sich ein wanderungsfähiges Proton an die polarisierte P=N-Bindung anlagert, wurden in jüngster Zeit noch von anderen Autoren erwähnt.[28-31] So sollen bei der Umsetzung bifunktioneller Azide mit Organophosphor(III)-Reagentien intermediär Iminophosphorane entstehen, die anschließend durch intramolekulare Cyclisierung als einheitliche Reaktionsprodukte pentakoordinierte Phosphorverbindungen liefern (Schema 2).

Schema 1



Schema 2



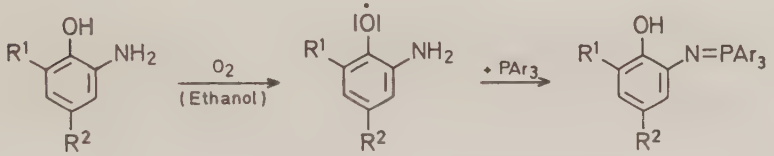
(Z = O, NH)

Außer den Ergebnissen von H.B. Stegmann[3,4] et al. findet man in der Literatur allerdings keine Angaben über Tautomerengleichgewichte zwischen tetrakoordinierten Iminophosphoranen und cyclischen pentakoordinierten Phosphorstrukturen.

Prinzipiell verfügt man zur Darstellung von (2-Hydroxyphenylimino)phosphoranen über zwei weitere Synthesewege.

Weg C:

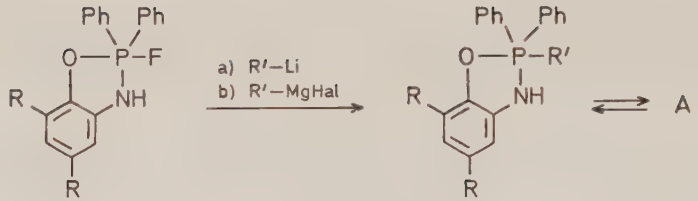
Sterisch gehinderte 2-Aminophenole werden in ethanolischer Lösung durch Luftsauerstoff in die entsprechenden Phenoxyle übergeführt und mit tertiären Phosphanen zu den gewünschten Verbindungen umgesetzt.[18,32]



Dieser über paramagnetische Zwischenstufen verlaufende Weg ist sehr begrenzt anwendbar. Während einerseits eine hohe Stabilität der Aminophenoxyle (sterisch anspruchsvolle Substituenten R^1 und R^2) erforderlich ist, müssen andererseits die verwendeten Phosphane luft- und hydrolyseunempfindlich sein. So führten Umsetzungen mit alkylsubstituierten Phosphanen unter den obigen Bedingungen nicht zu dem Ziel, da die Oxidation des Phosphans zum Phosphanoxid schneller verläuft als die Reaktion mit dem Aminoaroxyl.

Weg D:

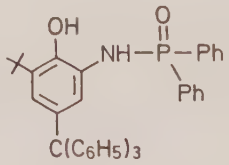
In den neuerdings dargestellten 2,2-Diphenyl-2-fluor-2,3-dihydro-1,3,2λ^5-benzoxazaphospholen 37 [33] kann durch Umsetzung mit Grignardreagentien oder Li-Organylen eine Substitution des Fluoratoms erreicht werden, sodaß auf diesem Wege Iminophosphorane bzw. deren cyclische Tautomeren zugänglich sind.[25]



37 B

(R' = Me, Et, n-Bu, Ph)

Beim Versuch, tert.-Butyllithium bzw. tert.-Butylmagnesiumchlorid mit dem Fluorphosphoran[+] (R^1 = $C(CH_3)_3$), R^2 = $C(C_6H_5)_3$) umzusetzen, konnte allerdings nur das Hydrolyseprodukt P,P-Diphenylphosphinsäure-(N)-2-hydroxy-3-tert.-butyl-5-triphenylmethylanilid 38, das bei allen derartigen Synthesen als Nebenprodukt auftrat, isoliert werden. Die Charakterisierung erfolgte anhand von Vergleichsdaten.[25]



38

Dieses Ergebnis ist vergleichbar den Umsetzungen dieser Fluorphosphorane mit Alkalialkoholaten. So reagieren Na-methylat und Na-ethylat zu entsprechenden 2-Alkoxy-2,2-diphenyl-2,3-dihydro-1,3,2λ^5-benzoxazaphospholen, während mit Kalium-tert.-butylat ebenfalls nur Hydrolyseprodukte entstanden.[25]

[+] Für die Überlassung danke ich Herrn H.V. Dumm.

III. Eigenschaften und Stabilität

Die Reaktivität und Stabilität der kristallinen, farblosen bis gelben Verbindungen, die sich meist gut in Methylenchlorid, Chloroform, Benzol und Pyridin, unterschiedlich in Tetrachlorkohlenstoff, Ethanol, Aceton, Ether und Petrolether lösen, wird vorwiegend beeinflußt durch

a) die Gleichgewichtslage
b) die Reaktionsfähigkeit der OH-Gruppe in A
c) das Additionsvermögen der polarisierten N=P-Bindung in A, z.B. Bildung von Phosphanoxid bei Anlagerung von H_2O.

Im Gegensatz zu den Verbindungen 34 - 36, die ausschließlich in der cyclischen Form B vorliegen (vgl. S. 66) und als spirocyclische P-Spezies eine hohe Stabilität[34,35] aufweisen, sind die Iminophosphorane 1 - 33 luft- und feuchtigkeitsempfindlich und werden sowohl in fester Phase als auch in Lösung mehr oder weniger schnell zersetzt bzw. oxidativ abgebaut. Im allgemeinen konnte eine erhöhte Reaktionsfähigkeit für Derivate mit phosphorständigen Alkylresten (12 - 33) festgestellt werden. Allerdings lassen sich innerhalb dieser Gruppe, z.B. entsprechend der abgestuften Oxidationsempfindlichkeit tertiärer Phosphane, keine systematischen Aussagen treffen. Während Diphenylisopropylphosphan extrem luftempfindlich ist, könnten sterische Einflüsse oder z.B. eine thermodynamisch besonders günstige Anordnung der Substituenten in der TBP des P(V)-Phosphors in B für die vergleichsweise erhöhte Stabilität von 22 und 23 verantwortlich sein.

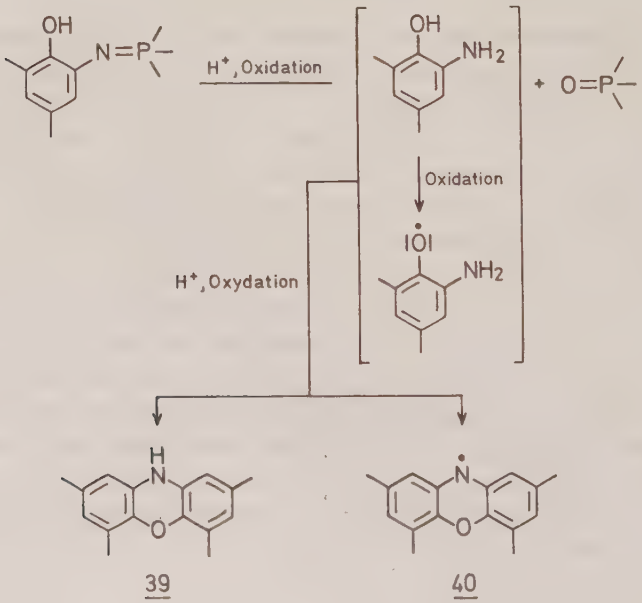
Die Verbindungen 22 und 23 lassen sich glatt aus Ethanol umkristallisieren, während sich alkoholische Lösungen von 20 und 21 alsbald grün-blau färben (Oxidationsprodukte s.u.).

Mit einigen Lösungsmitteln finden definierte Umsetzungen statt. So ließ sich NMR-spektroskopisch in CS_2 verfolgen,

daß sich 12 bei Raumtemperatur nach einer Stunde zu ca. 20 % und nach einem Tag vollständig mit dem Lösungsmittel zu Diphenylmethylphosphansulfid[+)] und 2-Hydroxyphenyl-isothiocyanat umgesetzt hat.

Offensichtlich erfolgt der Angriff an der offenen Form A analog dem bekannten Reaktionsverhalten der Iminophosphorangruppe.[36] Beispielsweise entstehen als Hydrolyseprodukte in sauren Lösungsmitteln Phosphanoxid sowie Phenoxazine 39 bzw. Phenoxazinyle 40 als diamagnetische bzw. paramagnetische Folgeprodukte des o-Aminophenols[38] (Schema 3).

Schema 3



39 40

+) identisch mit authentischer Substanz[37]
^{1}H-NMR: δ = 2,1 ppm (CH_3, d, J_{HP} = 13,0 Hz);
δ = 7,2 - 8 ppm (10 arom. H, m)

In aprotischen Lösungsmitteln kann der oxidative Angriff primär an der phenolischen OH-Gruppe in A erfolgen, sodaß paramagnetische (2-Oxylphenylimino)-phosphorane (vgl. S. 109) mit einer Lebensdauer von 15 Minuten bis 2 Tagen entstehen. Nachdem zwischenzeitlich die Radikalkonzentration abnimmt, beobachtet man ESR-spektroskopisch nach einigen Tagen steigenden Paramagnetismus durch nunmehr sekundär entstehende Phenoxazinyle bzw. Phenoxazon-(1)-semichinone.

Beobachtungen beim Umkristallisieren, das Schmelzverhalten der Substanzen sowie die IR-spektroskopischen Untersuchungen (vgl. S. 27) lassen möglich erscheinen, daß einige der neusynthetisierten Verbindungen auch in festem Zustand nicht einheitlich vorliegen, sondern als analysenreine Gemische - offenbar der tautomeren Formen A und B - anfallen. Beispielsweise registriert man für mehrere Proben von 6 bei einer Aufheizrate von 1^{o}/min (ab 120^{o}C) einen scharfen Schmelzpunkt von 209 - 211^{o}C, während die direkt bei ca. 170^{o}C ins Heizbad eingebrachte Substanz sofort schmilzt.

Die Ergebnisse zweier Röntgenstrukturanalysen[39,40] zeigen allerdings, daß die meisten der Verbindungen im Festkörper in der thermodynamisch wohl stabileren Dihydro-benzoxazaphosphol Form vorliegen. So enthalten die Kristalle von 26 ausschließlich die cyclische Form B, obwohl in Lösung bei Raumtemperatur das Tautomere A überwiegt. Der 5-gliedrige Oxazaphospholring ist axial-equatorial (O axial, N equatorial) an den trigonal-bipyramidalen Phosphor gebunden. Die Benzylgruppe besetzt eine equatoriale Position[40] (vgl. auch die ausführliche Beschreibung der Molekülstruktur von 12, S. 39).

Trotz zahlreicher Versuche ist es nicht gelungen, ein im Festkörper ausschließlich in der offenen Form vorliegendes (2-Hydroxyphenylimino)phosphoran zu isolieren bzw. ein Tautomerenpaar A/B zu trennen.

IV. IR-spektroskopische Untersuchungen zur Identifizierung der tautomeren (2-Hydroxyphenylimino)phosphorane / 2,3-Dihydro-1,3,2λ^5-benzoxazaphosphole

1. Einführung

Die IR-Spektren der Verbindungen 1 - 36 zeigen eine Reihe übereinstimmender Absorptionen, die Strukturelementen von (2-Hydroxyphenylimino)phosphoranen A und 2,3 Dihydro-1,3,2λ^5-benzoxazaphospholen B entsprechen. Befindet sich A im Gleichgewicht mit B, so setzt sich das IR-Spektrum - da die IR-Spektroskopie eine "schnelle" Methode ist - additiv aus den Einzelspektren der Komponenten A und B zusammen.[41] Die erstmals systematisch durchgeführten IR-Untersuchungen zeigen, daß die komplizierten und bandenreichen Spektren durch die strukturellen Unterschiede der beteiligten Formen bedingt sind. Beim Übergang vom acyclischen A mit tetraedrischer Anordnung der Phosphorliganden zum cyclischen B mit trigonal-bipyramidalem Valenzgerüst ändern sich, neben der Geometrie und den Massenverhältnissen, die funktionellen Gruppen im Molekül (Abb. 1).

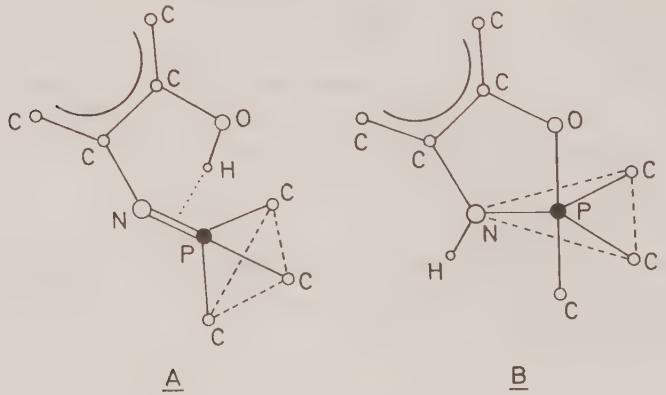


Abb. 1. Molekülgerüste von Iminophosphoranen und 2,3 Dihydro-benzoxazaphospholen (schematisch)

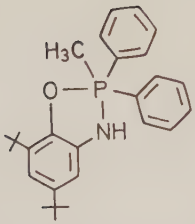
So ist als Ersatz der phenolischen OH-Absorption und der C_{ar}-N=PR_3 Gruppierung in A (R = Aryl, Alkyl), für B die N-H-Valenzschwingung eines sekundären Aminprotons außerhalb des Fingerprintbereichs zu erwarten.

Da sich durch geeignete Substituentenwahl die Lage des Gleichgewichtes steuern ließ (vgl. ^{1}H-NMR und ^{31}P-NMR Ergebnisse S. 45 bzw. S. 61), konnten die wichtigsten spektralen Daten in Lösung[+)] für 2,3-Dihydro-benzoxazaphosphole als auch für rein acyclische Vertreter getrennt ermittelt werden (z.B. Unterscheidung der NH/OH-Valenzschwingung). In den "Doppelspektren" lassen sich somit die charakteristischen IR-Absorptionen der Tautomeren A/B erkennen und zuverlässig den entsprechenden Schwingungen zuordnen.

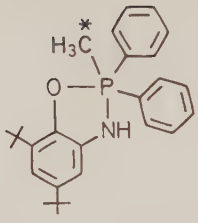
2. IR-Spektren der 2,3-Dihydro-1,3,2λ^5-benzoxazaphosphole

Als Beispiel für die heterocyclischen Verbindungen B zeigt Abb. 2 das IR-Spektrum des Spirophosphorans 36, das sich, wie aus den NMR-Untersuchungen hervorgeht (vgl. S. 55, 61) nicht im Sinne B → A öffnen kann. Ein Vergleich mit den Spektren von 12 und 13 (an der P-Methyl-Gruppe mit ^{13}C angereichertes 12) ist anhand der Abb. 3 gegeben. So läßt sich aus der großen Ähnlichkeit der Spektren ableiten, daß 12 und 13, die zur Tautomerie fähig sind, in CCl_4 praktisch vollständig in der Benzoxazaphosphol-Form B vorliegen.

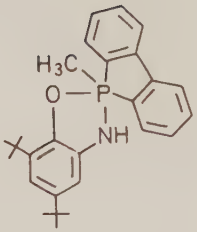
[+)] Im allgemeinen entsprechen die KBr-Spektren - auch wenn die meisten der Verbindungen im Kristall ausschließlich als Benzoxazaphosphol vorliegen (vgl. S. 16) - den Spektren in Lösung, da sich durch den Druck bei der KBr-Preßtechnik offenbar das Gleichgewicht A ⇌ B einstellen kann. Bei einigen Verbindungen allerdings (z.B. 6, 14, 23, 26) sind die relativen Intensitäten gegenüber den CCl_4-Spektren verändert.



12



13



36

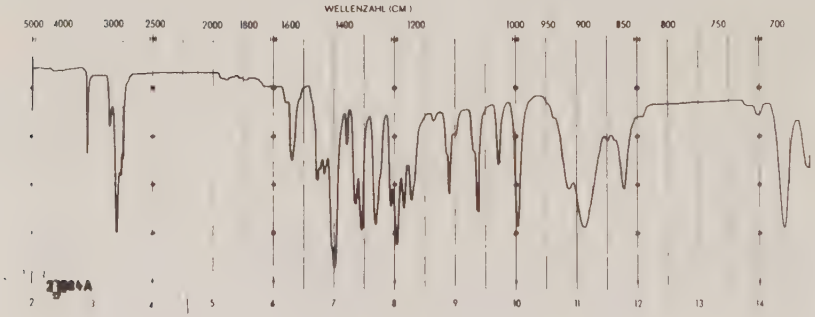


Abb. 2. IR-Spektrum von 36 in CCl_4

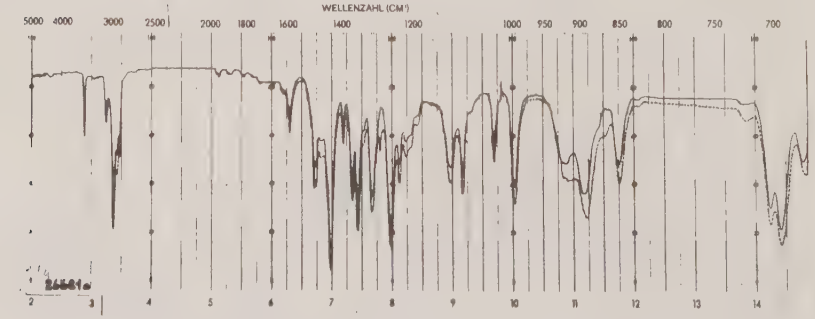


Abb. 3. IR-Spektren von 12 (—) und 13 (--) in CCl_4

Die Bande bei 3460 cm^{-1} ist der νN-H des sekundären Aminprotons P-N̈-H zuzuordnen.[42,43] Die Valenzschwingung C-H aliph. bei 2980 - 2870 cm^{-1} wird durch die vorhandenen tert.-Butylgruppen beherrscht, sodaß im Spektrum von 13 ein Einfluß des ^{13}C-Kohlenstoffs auf diese Schwingung nicht beobachtet werden kann. Die durch ^{13}C-Markierung an der phosphorständigen Methylgruppe bedingten Bandenverschiebungen bekräftigen Literaturangaben.[44,45] So ist die Schulter bei 1291 cm^{-1} bzw. die Bande bei 1283 cm^{-1} ($\Delta\nu^{13}C$ = -8 cm^{-1}) eindeutig als symmetrische[+)] C-H-Deformationsschwingung P-CH_3-Gruppen enthaltender Moleküle anzusprechen.[44] Genausogut wird die Pendelschwingung der P-Methylgruppe bei 897 cm^{-1} bzw. 893 cm^{-1} ($\Delta\nu$ = -4 cm^{-1}) erkannt.[45] Die Absorptionen bei 1590 und 1490 cm^{-1} entsprechen νC=C Valenzschwingungen aromatischer Sechsringe. Die intensive Bande bei 1435 cm^{-1} - bei ähnlichen Verbindungen fälschlicherweise[25,46] als P-Phenyl-Valenzschwingung ν(P-C) interpretiert - resultiert aus aromatischen Ringschwingungen der an Heteroatome (hier P) gebundenen Phenylreste.[47] Spektrenvergleiche (z.B. mit 2-Amino-4,6-di-tert.-butyl-phenol), sowie die allgemeine IR-Literatur[48] weisen die Banden bei 1385 und 1365 cm^{-1} eindeutig als Deformationsschwingungen (δ CH) tertiärer Butylgruppen aus. Aufgrund der IR-Untersuchungen an ^{15}N-markierten 2,2-Diphenyl-2-fluor-2,3 dihydro-1,3,2λ^5-benzoxazaphospholen[25] und unter Berücksichtigung der Literatur[35,49,50] ist die Bande bei 1308 cm^{-1} der C_{ar}-N-Valenzschwingung zuzuordnen. Die Absorption bei 920 cm^{-1} wird durch die P-N-Schwingung einer P-N-(Phenyl)Gruppe[49,50] verursacht. Sie wird durch den ^{13}C-Methyl-Kohlenstoff in 13 beeinflußt und um 4 cm^{-1} nach kleinerer Wellenzahl verschoben.

Nicht eindeutig zu interpretieren ist die Bande bei 1345 cm^{-1}, doch die ^{15}N-Isotopenverschiebungen auch in diesem Bereich

---

[+)] die asymmetrische C-H-Deformationsschwingung wird überdeckt (Bereich ca. 1420 cm^{-1}), kann aber bei Diphenyl-^{13}C-methyl-phosphan eindeutig erkannt werden (vgl. S. 125)

lassen auf eine Beteiligung des Stickstoffs schließen. Während die Absorption bei 1250 cm^{-1} sicher als C-O-Valenzschwingung erkannt wird, sind die Banden im Bereich 1120 - 995 cm^{-1} charakteristisch für Moleküle mit P-Aryl- und P-O-Aryl-Anteilen.[50] Im Einklang mit der Literatur[49,50] entspricht die starke Absorption bei 995 cm^{-1} einer P-O-Valenzschwingung.

3. IR-Spektren der (2-Hydroxyphenylimino)phosphorane

Exemplarisch für die acyclischen Verbindungen A zeigt Abb. 4 das IR-Spektrum von 23.[+)]

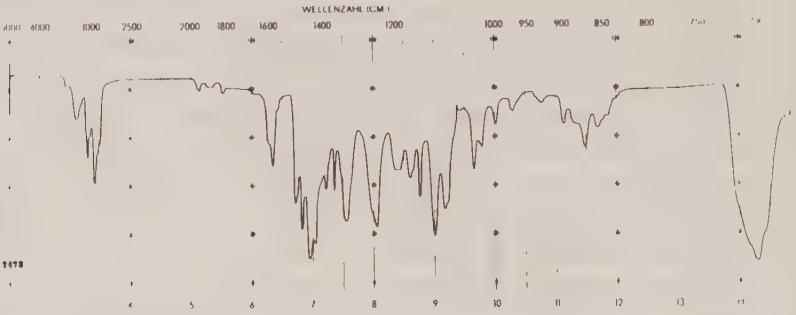


Abb. 4. IR-Spektrum von 3-tert.-Butyl-2-hydroxy-5-(triphenylmethyl)-phenylimino isopropyldiphenylphosphoran 23 in CCl_4

Da die IR-Spektren in Lösung über einen weiten Konzentrationsbereich keine Veränderung von Bandenform und Intensität erkennen lassen, ist die Bande bei 3230 cm^{-1} mit Sicherheit einer, durch intramolekulare Wechselwirkung nach tie-

---

+) Die ^{31}P-NMR-Untersuchungen (s. Tab. 10) bestätigen, daß 23 in Lösung praktisch vollständig als acyclisches A vorliegt.

fer Frequenz verschobenen, OH-Valenzschwingung zuzuordnen (vgl. Abb. 1). Dies ist leicht zu verstehen, wenn man berücksichtigt, daß Iminophosphorane (Phosphinimine) ausgeprägte basische Eigenschaften besitzen, die in vielen Fällen in ihrer Stärke den tertiären Aminen nicht nachstehen. So gibt Kabatschnik[51] pK_a-Werte (in Nitromethan) von 16,76 für Triphenylphosphan-N-phenylimin und 18,35 für Triethylamin an.

Über die Lage der interessierenden P=N-Valenzschwingung finden sich in der Literatur verschiedene und teilweise widersprüchliche Angaben.[22,52] Wiegräbe et al.[53,54], die verschieden substituierte, teilweise ^{15}N-markierte Iminophosphorane untersuchten, stellen aufgrund beträchtlicher Massen- und Kopplungseffekte der N- Substituenten den Gruppenfrequenzcharakter dieser Schwingung in Frage und lassen als Vergleichsmaterial zur Ermittlung von νP=N-Werten prinzipiell nur Verbindungen mit gleichartigen Stickstoffresten zu. In Anlehnung an diese Autoren ist die starke Bande bei 1325 cm^{-1} der P=N-Valenzschwingung N-Aryl-substituierter Iminophosphorane zuzuschreiben (vgl. Tab. 2). Für alle untersuchten (2-Hydroxyphenylimino)phosphorane liegt die νP=N im Bereich 1320 - 1330 cm^{-1}, sodaß entsprechend der Literatur[54] ein Austausch phosphorständiger Arylreste durch Alkylreste, als auch die Substitution am N-Phenylkern ohne nennenswerten Einfluß bleibt. Die Verschiebung gegenüber dem unsubstituierten Phenyliminotriphenylphosphoran (νP=N 1344 cm^{-1}) um ca. 20 cm^{-1} nach tiefer Frequenz läßt sich zwanglos durch den +M-Effekt der o-ständigen OH-Gruppe verstehen, welcher wie im Falle der p-Dialkylamino-substituierten Derivate zu einer Erniedrigung der P=N-Bindungsordnung führt (s. Tab. 2).

Wie die ^{15}N-Untersuchungen von Wiegräbe weiter zeigen, liegt die C-N-Valenzschwingung des Phenyliminotriphenylphosphorans bei 1039 cm^{-1} und ist damit gegenüber aromatischen Aminen[48] (Bereich 1360 - 1240 cm^{-1}) bemerkenswert langwellig verschoben. Als Ursachen werden die Bindung des Stickstoffs an den schweren Phosphor sowie eine Kopplung mit der P=N-Valenz-

schwingung angeführt. Bei den (2-Hydroxy-phenylimino)phosphoranen findet man im Gegensatz zu den cyclischen 2,3 Dihydrobenzoxazaphospholen stets eine Bande mittlerer Intensität bei 1015 - 1025 cm^{-1}, die dieser νC-N zugeordnet werden kann. Die starke Absorption bei 1245 cm^{-1} wird durch die C-O-Valenzschwingung des Iminophosphoranyl-phenols verursacht.

Tab. 2. P=N-Valenzschwingungsfrequenzen von Iminophosphoranen+)

	Z	X	Y	R	νP=N cm^{-1}
$(C_6H_5)_3P{=}N$–C$_6$H$_4$–Z	H				1344
	NO_2				1373
	$N(Et)_2$				1328
$(n\text{-}C_4H_9)_3P{=}N$–C$_6$H$_4$					1339
$(C_6H_5)YXP{=}N$–C$_6$H$_3$(R)(HO)(X)		Aryl	Aryl	$C(Ph)_3$	1320 -
		Alkyl	Alkyl	$C(CH_3)_3$	1330
$(C_6H_5)_3P{=}N{-}CH_3$					1230
$(C_6H_5)_3P{=}N{-}SO_2$–C$_6$H$_5$					1147

+) die Vergleichsdaten wurden Lit. 53, 54 entnommen

4. Identifizierung der Tautomeren

Die IR-Spektren der Verbindungen 10 und 11 (Abb. 5) sind bandenreicher, doch läßt sich anhand der geführten Diskussion leicht erkennen, daß hierfür die Strukturelemente von A als auch von B verantwortlich zeichnen.

Betrachtet man in Abb. 5 die relativen Intensitäten der den Forman A und B zugeschriebenen Banden, so erkennt man besonders leicht am "N-H/O-H-Valenzschwingungsverhältnis", daß in der Verbindung 11 gegenüber 10 das acyclische A stärker am Gleichgewicht beteiligt ist. Diese Beobachtung trifft aber auch für alle charakteristischen Banden von A bzw. B

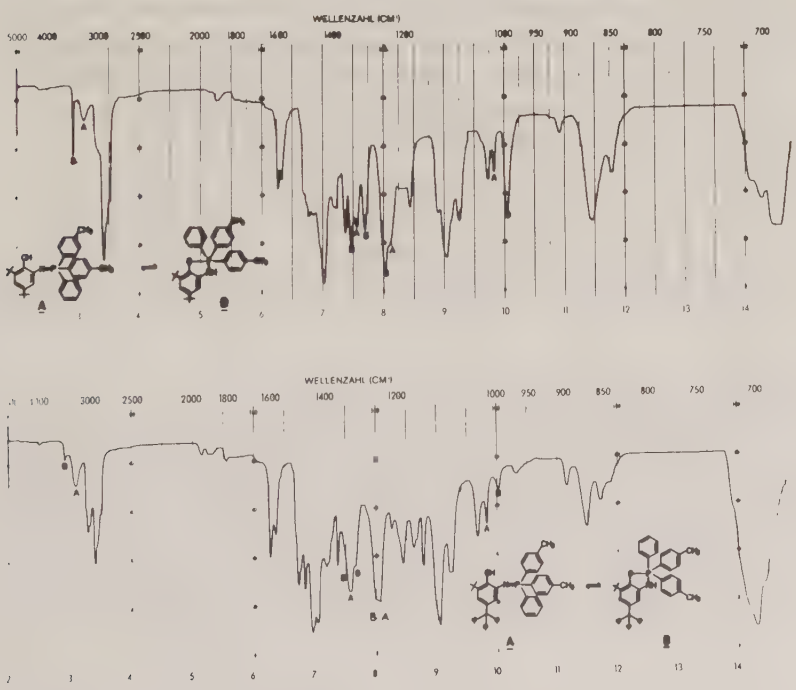


Abb. 5. IR-Spektren von 10 (oben) und 11 in CCl_4

im Fingerprintbereich zu und ist in voller Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Kernresonanzuntersuchungen (vgl. S. 45). Es ist zu bemerken, daß sich die Kenntnis der Gleichgewichtslage ursprünglich als große Zuordnungshilfe erwies. Zum Beispiel war anhand der quantitativen ^{1}H-NMR- und ^{31}P-NMR-Messungen zu erwarten, daß in den Verbindungen mit Triphenylmethyl-Substituenten in para-Stellung zum Sauerstoffatom (z.B. 11) die charakteristischen IR-Absorptionen des acyclischen A vergleichsweise stärker hervortreten sollten als in den Verbindungen mit para tert.-Butylgruppen. Dies ist tatsächlich der Fall. So konnte durch Verfolgung der relativen Signalintensitäten im erwarteten N=P-Valenzschwingungsbereich (vgl. S. 25) die Bande bei 1322 cm^{-1}, die im Spektrum von 11 dominierender als in 10 auftritt, eindeutig als νP=N erkannt werden. Auch andere Absorptionen konnten auf diese Weise sehr sicher zugeordnet werden. Beispielsweise liegt die C_{ar}-O(-H) Valenzschwingung des Iminophosphoranyl-phenols A bei geringfügig tieferer Frequenz als die C_{ar}-O(-P) des 2,3-Dihydro-benzoxazaphosphols B.[+)]

In Tab. 3 sind die wichtigsten IR-Absorptionsbanden der in Lösung als A,B oder A $\rightleftarrows$ B vorliegenden Verbindungen 1-36 samt ihren Zuordnungen aufgeführt. Auf die Angabe relativer Intensitäten wurde - der unterschiedlichen Gleichgewichtslage wegen - in der allgemeinen Tabelle verzichtet.

Prüft man rückblickend die IR-Spektren von 12, 13 (Abb. 3) und 23 (Abb. 4), so zeigt sich an einigen Schultern oder sehr schwachen Banden im entsprechenden Absorptionsbereich, daß diese Verbindungen im Gegensatz zu 36 (Abb. 2) tatsächlich auch zu geringem Teil als acyclisches A bzw. cyclisches B vorliegen. Dies geht aus den Kernresonanzuntersuchungen nicht ohne weiteres hervor (Signale im Rauschuntergrund),

---

[+)] Oft wird in diesem Bereich auch nur eine breite Bande registriert.

Tab. 3. Infrarotspektroskopische Daten der Verbindungen 1 - 36

Absorptionsbereich Wellenzahl (cm^{-1})	Zuordnungen	
3460 - 3410	νN-H	B
3300 - 3230	νO-H	A
3090 - 3030	νC-H (Aromat)	A,B
2970 - 2860	νC-H (Aliphat)	A,B
1600 - 1460	νC=C (Aromat)	A,B
1440 - 1420	νC=C (Aromat an P)	A,B
1390 - 1365	δC-H (tert. Butyl)	A,B
1355 - 1335		B
1310 - 1300	νC_{ar}-N(-P)	B
1330 - 1320	νP=N	A
1260 - 1245	νC_{ar}-O(-P)	B
1250 - 1235	νC_{ar}-O(-H)	A
1130 - 1100	"P-Phenyl"	A,B
1025 - 1015	νC_{ar}-N(=P)	A
1000 - 995	νP-O(-C_{ar})	B
920 - 915	νP-N(-C_{ar})	B

sodaß die IR-Spektroskopie zum Erkennen der Tautomeren, besonders wenn sie in geringer Konzentration vorliegen, als leistungsfähige Methode angesehen werden kann.

V. Massenspektroskopische Untersuchungen

In den Massenspektren der Verbindungen 1 - 36 werden die Molekülionen aufgefunden und damit die erwartete Zusammensetzung bestätigt. Eine Analyse der Fragmentierung läßt im allgemeinen ohne Schwierigkeiten die verschiedenen Bruchstücke des Phosphanteils als auch des substituierten Aminophenols erkennen. Dies wird besonders deutlich in den Spektren von 12 und 13 (an der P-Methylgruppe mit ^{13}C angereichertes 12), wo sich durch Vergleich der Peaks der Abbau der Diphenylmethylphosphankomponente vom Gesamtmolekül, als auch die Fragmentierung des Phosphans selbst exakt beobachten läßt (Abb. 6). Beispielsweise erfolgt bei allen untersuchten Verbindungen zunächst die Abspaltung eines CH_3-Fragments der tert.-Butylgruppen und erst danach die Abspaltung der Methylgruppe am Phosphor.

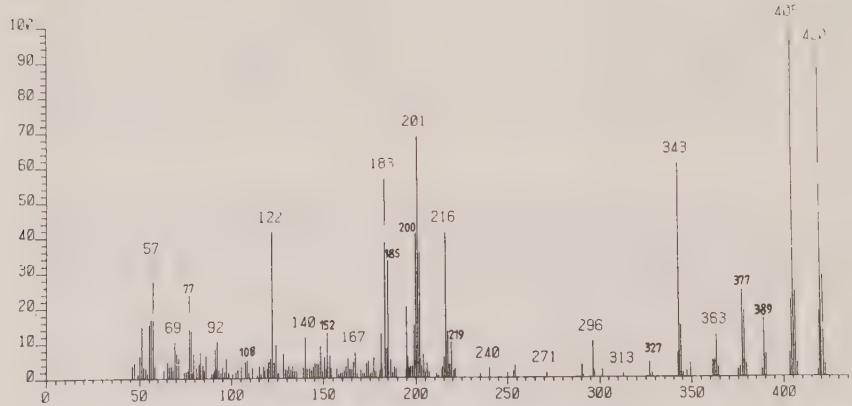
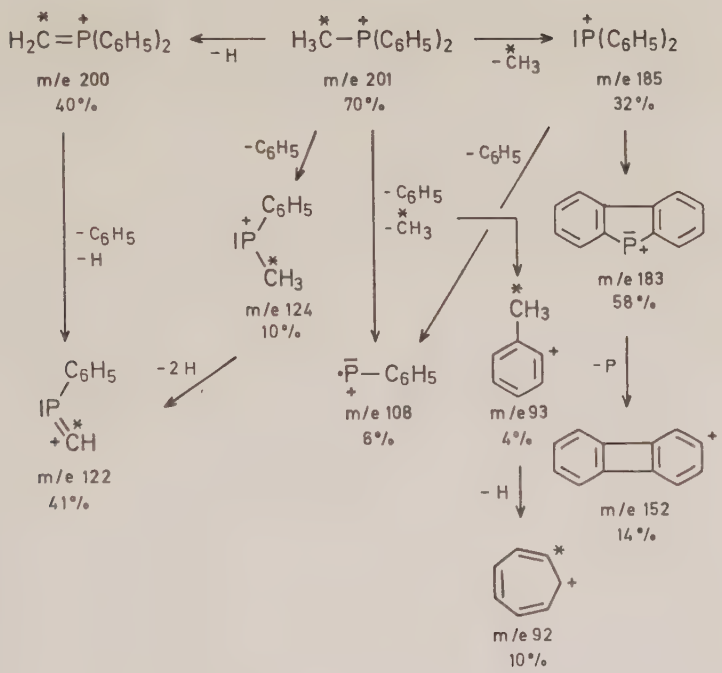


Abb. 6. Massenspektrum des 5,7 Di-tert.-butyl-2,2-diphenyl-2-^{13}C-methyl-2,3-dihydro-1,3,2λ^5-benzoxazaphosphols 13.

Für das Phosphan zeichnen sich folgende Hauptfragmentierungswege ab (Schema 4).

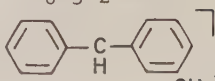
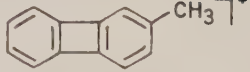
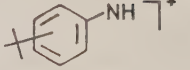
Schema 4

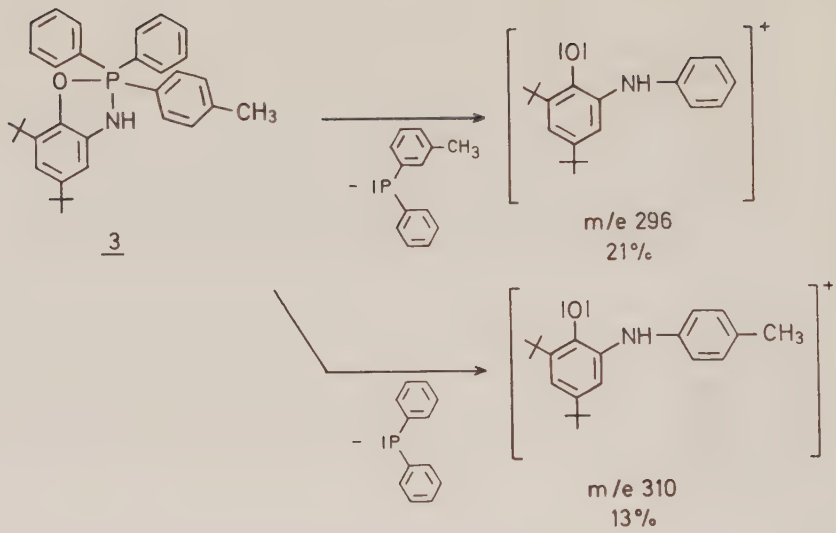


Das Tropyliumion der Masse m/e 92 (im Spektrum von 12 m/e 91 18 %) beweist den interessanten Transfer der phosphorständigen Methylgruppe auf ein aromatisches C_6H_5-Fragment.

In den Massenspektren von 1 - 36 (exemplarische Daten von 3 in Tab. 4) beobachtet man neben den Ionen der tertiären und sekundären Phosphane bzw. ihren bekannten Abbauprodukten[55] (z.B. Dibenzophosphol m/e 183 $\xrightarrow{-P}$ Biphenylen m/e 152), stets auch Fragmente, die sekundären und tertiären Phosphanoxiden entsprechen. Beispielsweise im Spektrum von 13 $OP(C_6H_5)_2\,CH_3$ (m/e 217); $OP(C_6H_5)_2\,CH_2$ (m/e 216); $OP(C_6H_5)_2$

Tab. 4. Fragmentierung des 2,3 Dihydro-1,3,2λ^5-benzoxazaphosphol 3
(Basispeak = 100 %; relative Intensitäten $\geq$ 5 %; alle m/e > 90)

m/e	relative Intensität (%)	zugeordnetes Fragment	m/e	relative Intensität (%)	zugeordnetes Fragment
497	8,7	M + 2 $^+$	215	6,7	O=P(C_6H_5)(C_6H_4-CH_3) $^+$
496	39,6	M + 1 $^+$	201	6,0	O=P(C_6H_5)$_2$ $^+$
495	100,0	M $^+$	199	12,8	P(C_6H_5)(C_6H_4-CH_3) $^+$
494	9,1	M-1 $^+$	197	22,9	P(C_6H_5)(C_6H_4-CH_3)-2H $^+$
480	69,5	M-CH_3 $^+$	185	5,7	P(C_6H_5)$_2$ $^+$
464	12,8	M-C_2H_7 $^+$	183	21,4	P(C_6H_5)$_2$-2H $^+$
453	14,4	M-C_3H_6 $^+$	167	6,7	
452	18,8	M-C_3H_7 $^+$			
438	8,4	M-C_4H_9 $^+$	166	5,4	
418	21,4	M-C_6H_5 $^+$	152	5,1	
404	12,1	M-(C_6H_4-CH_3) $^+$			
310	12,8	M-P(C_6H_5)$_2$ $^+$	148	5,5	
296	20,8	M-P(C_6H_5)(C_6H_4-CH_3) $^+$	122	8,8	P^+(C_6H_4-CH_3)
292	26,1	O=P(C_6H_5)$_2$(C_6H_4-CH_3) $^+$	108	16,2	P(C_6H_5) $^+$
276	56,4	P(C_6H_5)$_2$(C_6H_4-CH_3) $^+$			
218	6,1				



Da beim 5,7-Di-tert.-butyl-2,2(2,2'-biphenylylen)-2-methyl-2,3-dihydro-1,3,2λ^5-benzoxazaphosphol 36 derartig stabile Ionen nicht gebildet werden können, registriert man in höherem Maße das Fragment m/e 219, das dem 2-Amino-4,6-di-tert.-butylphenol-kation entspricht. Als charakteristische Bruchstücke des substituierten Aminophenols werden gefunden:[60] m/e 219, 218, 206, 204, 203, 148, 91,66.

Eine hochinteressante Fragmentierung zeigt das Massenspektrum des 2,3-Dihydro-benzoxazaphosphols 34 (Abb. 7).

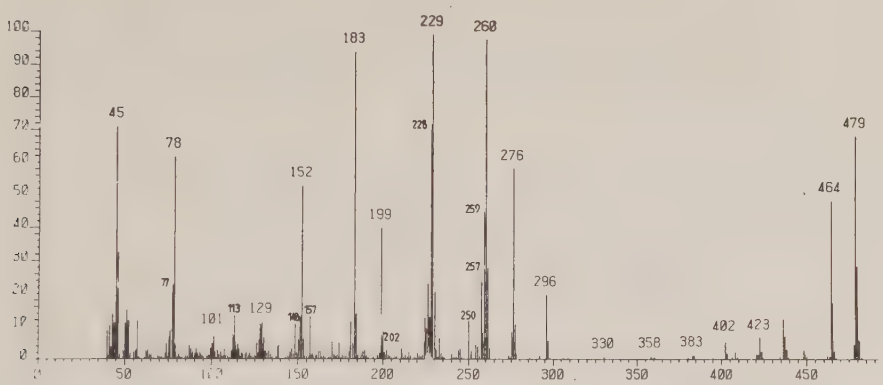


Abb. 7. Massenspektrum des 5,7 Di-tert.-butyl-2-phenyl-2,2-(2,2'-biphenylylen)-2,3-dihydro-1,3,2λ^5-benzoxazaphosphol 34.

Neben dem erwarteten Abbau dieses spirocyclischen Oxyphosphorans zu Phosphan, Phosphanoxid und deren charakteristischen Folgeprodukten[61] (Schema 5) registriert man als Basispeak überraschend das Fragment m/e 229[+)]. Auch das Fragment m/e 228 weist sehr hohe Intensität auf und muß aufgrund seines spezifischen Abbaumusters[62] eindeutig dem stabilen Kohlenwasserstoff Triphenylen zugeordnet werden. So findet man im Spektrum deutlich die für diesen Aromaten charakteristischen m/e Werte 228, 227, 226, 225, 224, 202, 113, 101.

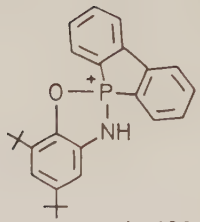
Es ist bekannt, daß organische Derivate des pentakoordinierten Phosphors thermisch grundsätzlich leicht zur dreiwertigen Stufe abgebaut oder umgelagert werden.[63,64] Beispielsweise ist Pentaphenylphosphor $P(C_6H_5)_5$ thermisch höchst unbeständig, sodaß auch bei möglichst schonender Verdampfung im Massenspektrometer die entsprechenden Fragmentierungen durch die Spektren der thermischen Primärzerfalls-

---

[+)] überlagert durch das ^{13}C-Signal von m/e 228

Schema 5

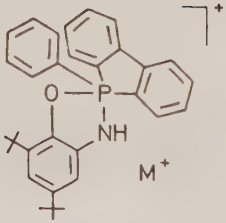
Fragmente von 34



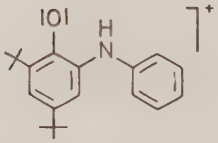
m/e 402

m/e 45

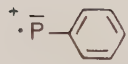
m/e 78



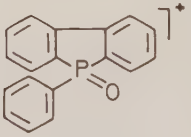
m/e 479



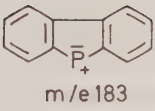
m/e 296



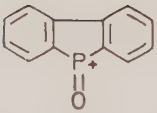
m/e 108



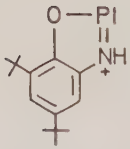
m/e 276



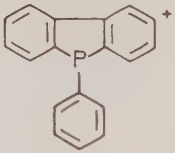
m/e 183



m/e 199

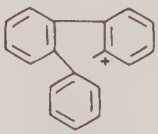


m/e 250



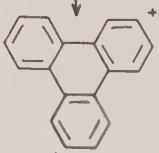
m/e 260
m/2e 130

m/e 152



m/e 229

- H



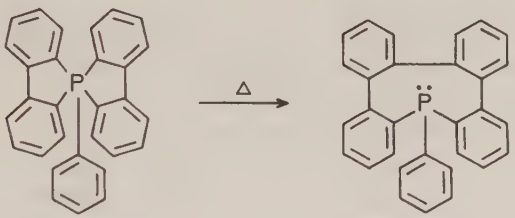
m/e 228

Folgeprodukte
m/e 227, 226, 225, 224,
202, 113, 101

Folgeprodukte
m/e 259, 258, 257

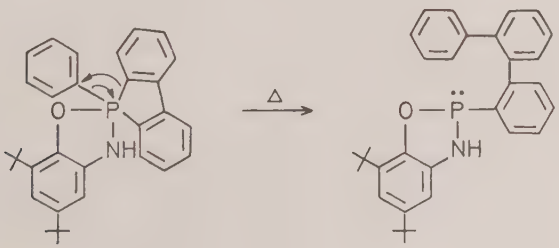
m/2e 129

produkte $P(C_6H_5)_3$ überlagert sind.[64] Des weiteren isomerisiert das Phenyl-bis-2,2'-biphenylylenphosphoran 42 thermisch leicht unter Verminderung der Koordinationszahl des Zentralatoms zum Phosphan 43.[65,66] Das Massenspektrum von 42 ist mit Fragmenten des Umlagerungsproduktes 43 kontaminiert.[61]



42 43

Auch beim spirocyclischen 2,3 Dihydro-benzoxazaphosphol 34 könnte durch die zur Massenspektroskopie erforderliche Verdampfungstemperatur eine thermische Isomerisierung, im ähnlichen Sinne wie oben, ausgelöst werden. Orbitalsymmetriebetrachtungen haben ergeben, daß für konzertierte Reaktionen am trigonal-bipyramidalen Gerüst nur axial-axiale (aa) - bzw. equatorial-equatoriale (ee) - Bindungsbrüche thermisch erlaubt sind.[67,68] Die thermisch erlaubte ee-Abbaureaktion würde unter Einbeziehung der equatorialen P-C-Bindungen des exocyclischen Phenyl- bzw. endocyclischen 2,2'-Biphenylylenliganden das neuartige Phosphan 44 liefern, über dessen Existenzbedingungen keine weiteren Voraussagen möglich sind.



34 44

Das zu 34 isomere 44 zerfällt im Massenspektrometer zum intensitätsreichen 2-Phenyl-diphenylkation 45 ("Basispeak von 44"), das anschließend unter dehydrierender Cyclisierung in den stabilen aromatischen Kohlenwasserstoff Triphenylen 46 übergeht.

45 m/e 229 → 46 m/e 228

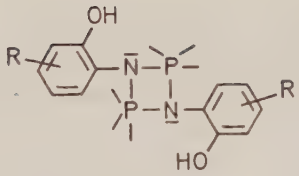
Zusammenfassend läßt sich sagen, daß sich das Massenspektrum des spirocyclischen Derivats 36 widerspruchslos verstehen läßt, wenn man von einer vorgelagerten, thermisch induzierten Phosphoran-Phosphan Isomerisierung ausgeht, als deren Folge das registrierte Massenspektrum eine Überlagerung der Spektren von 34 und 44 anzeigt. So findet man für 34 die charakteristischen Phosphan- und Phosphanoxidfragmente, während Struktur 44 in hervorragender Weise das Auftreten der aromatischen Kohlenwasserstoffbruchstücke m/e 229 bzw. m/e 228 als auch des Fragments 41 m/e 250 (relative Intensität 13 %) erklärt.

VI. Kristallstruktur des 5,7-Di-tert.-butyl-2-diphenyl-^{13}C-2-methyl-2,3-dihydro-1,3,2λ^5-benzoxazaphosphols

1. Einführung

Während die Koordinationszahl des Phosphors in seinen Derivaten anhand der charakteristischen ^{31}P-NMR-chemischen Verschiebung gut erkannt wird, geben diese Daten praktisch keine Auskunft über die Anordnung der Liganden im Bindungsgerüst. Bei neuartigen pentakoordinierten Phosphorverbindungen kann man aber unter Berücksichtigung der bekannten Polaritäts- und Ringspannungsregeln[8,11] orientierende Informationen hinsichtlich der Verteilung der Liganden auf die axialen und equatorialen Positionen der trigonalen Bipyramide (TBP) erhalten. Auch magnetische Wechselwirkungen benachbarter Teilchen mit dem ^{31}P-Kern können Hinweise geben, doch ist zu beachten, daß in Lösung meist schnelle intramolekulare Ligandenumorientierungsprozesse stattfinden, sodaß sich bei Raumtemperatur nur gemittelte Kopplungswerte auffinden lassen. Nur die vollständigen Parameter einer Röntgenstrukturanalyse geben letztlich Sicherheit über die absolute Anordnung aller Atome eines Moleküls im stereochemischen Grundzustand. Für die Verbindungen 1 - 36, die in Lösung prinzipiell als Tautomeren mit unterschiedlich koordiniertem Phosphoratom auftreten, war exemplarisch an einer Verbindung durch eine Röntgenstrukturanalyse[+)] zu klären, ob im Kristall die offene (2-Hydroxyphenylimino)phosphoran-Form A (P (IV)), die cyclische monomere Dihydrophosphol Form B (P (V)) oder sogar eine dimere Form[3], z.B. der Struktur 47, vorliegt.

[+)] Für die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse danke ich herzlich Herrn Priv.-Doz. Dr. W. Winter.



47

Ist das trigonal-bipyramidale Bauprinzip eines pentavalenten Phosphorans verwirklicht, so entspricht die gefundene Ligandenanordnung dem im Kristall thermodynamisch stabilsten Permutationsisomeren.

2. Strukturdaten[39]

Zur Kristallstrukturuntersuchung wurde Verbindung 12 ausgewählt. Farblose Kristalle von 12 wurden durch Umkristallisieren aus n-Hexan erhalten. Ein prismatisches Spaltstück der ungefähren Dimensionen 0,44 x 0,53 x 0,68 mm^3 zeigte anhand von Buerger-Präzisionsaufnahmen monokline Kristallsymmetrie und hervorragende Kristallqualität. Die systematischen Auslöschungen sprachen für die Raumgruppe P $2_1/c$, die durch die erfolgreiche Strukturaufklärung bestätigt werden konnte. Die exakten Zellkonstanten wurden auf dem automatischen Vierksen-Diffraktometer Nonius CAD 4 (MoK_α, Graphitmonochromator) bestimmt: a = 12,498(3) Å, b = 12,893(1) Å, c = 17.756(15) Å; β = 118,31(31)°; Z = 4.

Eine E x F Patterson-Synthese lieferte die Lageparameter des Phosphoratoms. Mit den üblichen Verfeinerungs- und Fourier-Techniken konnte das Strukturmodell schrittweise vervollständigt werden. Näheres siehe Lit. 39.

Die Tabellen 5 und 6 enthalten gemäß der Atombezifferung in Abb. 8 die wichtigsten Bindungsabstände und Bindungswinkel.

Tab. 5. Die wichtigsten Bindungsabstände von 12 in Å (mit Standardabweichungen in Klammern)

Atome	Abstand	Atome	Abstand
P - C 1	1.826 (4)	C 18 - C 19	1.401 (5)
P - O	1.833 (3)	C 19 - C 14	1.374 (5)
P - N	1.684 (4)	C 16 - C 20	1.531 (5)
P - C 8	1.815 (4)	C 18 - C 24	1.539 (6)
P - C 2	1.898 (4)	Phenylring C 8 - C 18	mittlerer C-C-Abstand
N - C 14	1.405 (5)		1.386 (7)
O - C 15	1.357 (5)	Phenylring	
C 14 - C 15	1.390 (4)	C 2 - C 7	1.386 (6)
C 15 - C 16	1.391 (5)	tert.-Butylgruppe	
C 16 - C 17	1.403 (5)	C 20 - C 23	1.538 (7)
C 17 - C 18	1.393 (4)	tert.-Butylgruppe C 24 - C 27	1.483 (7)

Tab. 6. Die wichtigsten Bindungswinkel von 12 in Grad (mit Standardabweichungen in Klammern bezogen auf die letzte Ziffer)

Atome	Winkel	Atome	Winkel
N - P - O	84.5 (1)	C15 - C16 - C17	115.6 (3)
N - P - C1	126.8 (2)	C15 - C16 - C20	121.4 (4)
N - P - C2	88.6 (2)	C17 - C16 - C20	123.0 (3)
N - P - C8	121.5 (1)	C16 - C17 - C18	124.4 (3)
O - P - C1	86.4 (2)	C17 - C18 - C19	118.3 (3)
O - P - C2	172.9 (2)	C17 - C18 - C24	121.5 (3)
O - P - C8	88.8 (1)	C19 - C18 - C24	120.2 (3)
C1 - P - C8	110.6 (2)	C18 - C19 - C14	117.9 (3)
C1 - P - C2	96.2 (2)	C21 - C20 - C22	109.1 (4)
C2 - P - C8	96.4 (2)	C21 - C20 - C23	107.9 (4)
C14 - N - P	119.4 (2)	C22 - C20 - C23	109.9 (5)
C15 - C14 - N	109.4 (3)	C25 - C24 - C26	108.0 (6)
C19 - C14 - N	127.3 (3)	C25 - C24 - C27	109.2 (4)
C19 - C14 - C15	123.3 (3)	C26 - C24 - C27	104.4 (6)
C14 - C15 - O	112.1 (3)	mittlerer C-C-C-Winkel in den Phenylringen	
C14 - C15 - C16	120.5 (3)		
C16 - C15 - O	127.4 (3)	C2 - C7 und C8 - C13	120.0 (5)

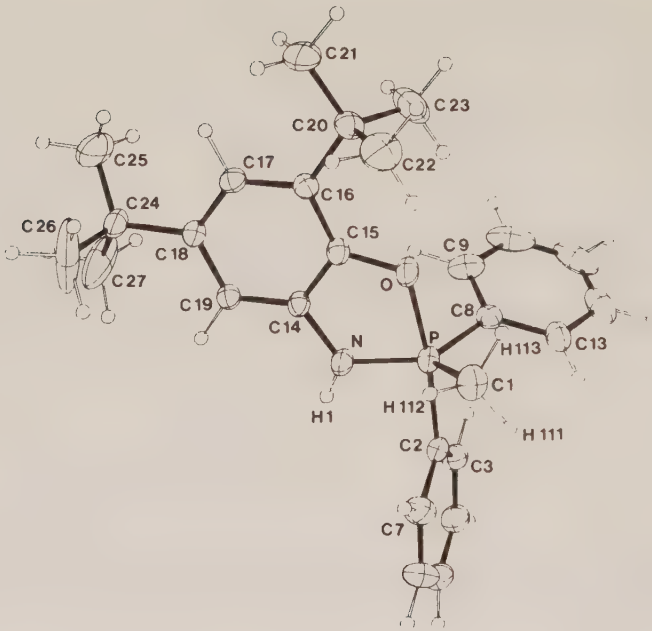


Abb. 8. Perspektivische Darstellung der Molekülstruktur von 12.

3. Diskussion der Molekülstruktur

Wie Abb. 8 zeigt, liegt die Verbindung 12 im Kristall in der monomeren Dihydrophosphol-Form vor, wobei die Koordination um das Phosphoratom als nahezu trigonal-bipyramidal beschrieben werden kann. Der Oxazaphosphol-Fünfring besetzt die equatoriale-axiale Position, wie man es aus Gründen der Ringspannung erwartet.

Die Anordnung des Sauerstoff- bzw. Stickstoffatoms in der axialen bzw. equatorialen Position entspricht ebenfalls den relativen Apicophilien von Phenoxy- und Amin-Liganden (und

den damit zusammenhängenden Elektronegativitäten von Sauerstoff und Stickstoff).[11] Sämtliche zur Ringebene des Benzoxazaphosphols gehörenden Atome liegen innerhalb ± 0,02 Å auf einer Ausgleichsebene, einschließlich des Wasserstoffatoms H1 am Stickstoff. Dies zeigt, daß das Stickstoffatom sp^2-hybridisiert vorliegt und sein P_z-Elektronenpaar in der equatorialen Ebene eine optimale Geometrie zur Wechselwirkung mit den Phosphor-d-Orbitalen einnehmen kann.[69] Die P-N-Bindungslänge von nur 1,68Å (s. Tab. 5) stünde mit einer solchen Interpretation in Einklang, da eine P-N-Einfachbindung ca. 1,80 Å lang ist.[70] Allerdings ist die Diskussion der Phosphor-d-Orbital-Beteiligung zur Zeit immer noch kontrovers[71], sodaß diese Erklärung möglicherweise eine zu grobe Vereinfachung darstellt.

Die Anordnung des Methylsubstituenten C1 in der equatorialen Position und die Besetzung der übrigen equatorialen und axialen Positionen mit den beiden Phenylsubstituenten entspricht ebenfalls der bereits erwähnten Elektronegativitätsregel. Die größte Abweichung von einer idealen trigonal-bipyramidalen Koordinationssymmetrie um das Phosphoratom betrifft den auf 110,6° gestauchten Winkel C1-P-C8 und die damit verbundene Aufweitung der N-P-C1- bzw. N-P-C8-Winkel auf 126,8° bzw. 121,5°. Eine einfache Erklärung dieses Effektes liefert das VSEPR-Modell von Gillespie[72], wonach der Raumbedarf des freien Elektronenpaars am Stickstoff zu einer Aufweitung der beteiligten equatorialen Bindungswinkel führen sollte.

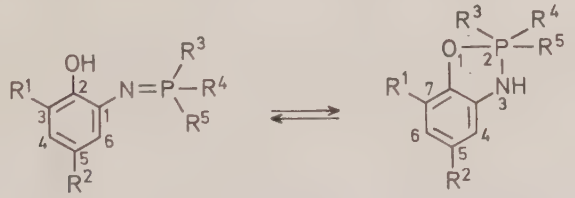
Die Phosphoran-Geometrie entspricht im wesentlichen den Daten anderer monocyclischer Oxaza-Phosphorane[69,73], insbesondere hinsichtlich der langen axialen Bindungen P-O (1,833(3) Å) und P-C2 (1,898(4) Å). Die axiale P-O-Bindung ist mit 1,833(3) Å länger als bisher bei planaren Fünfringen in Phosphoranen gefunden wurde (1,751 - 1,816 Å).[13,74] Wie W.S. Sheldrick in einer kürzlich erschienenen Zusammenfassung gezeigt hat[13], führt die Dehnung der $P\text{-}O_{ax}$-Bindung zu einer Verringerung der Ringspannung.

Die kürzesten intermolekularen Kontaktabstände entsprechen der Summe der Van-der-Waals Radien und mögliche N-H....O-Wasserstoffbrückenbindungen treten nicht auf. Wahrscheinlich verhindert die Nachbarschaft der tert.-Butylgruppe C20 bis C23 zum potentiellen Akzeptor - O - Atom eine solche packungsbestimmende Molekülanordnung.

VII. ^{1}H-NMR-Untersuchungen an (2-Hydroxyphenylimino)phosphoranen / 2,3-Dihydro-1,3,2λ^5-benzoxazaphospholen

1. ^{1}H-NMR-Spektren der P-Triarylverbindungen

Entsprechend den Phosphorresonanz-Ergebnissen (vgl. S. 61) mit ^{31}P-Verschiebungen im Bereich der Tetra- und Pentakoordination des Phosphors, findet man auch in den ^{1}H-NMR-Spektren eine mehr oder weniger ausgeprägte Duplizierung von Resonanzsignalen, als Zeichen eines bezüglich der NMR-Zeitskala langsamen Gleichgewichtes zwischen den Tautomeren A und B. Dies zeigt sich besonders deutlich im Absorptionsbereich der aromatisch gebundenen, kopplungsfreien tert.-Butylgruppen in 3 und 3,5 Stellung in A bzw. 7 und 5,7 Stellung in B.



A ⇌ B

Verb. 1-11: $R^1 = C(CH_3)_3$
$R^2 = C(CH_3)_3$, $C(C_6H_5)_3$
$R^3, R^4, R^5 = Ar$

Werden in ortho- und para-Position der P-Phenylreste Alkylsubstituenten eingeführt (Verbindungen 3 - 11), so zeigt das Auftreten zweier ^{1}H-NMR-Signale auch hier, daß sich beim Übergang A ⇌ B die elektronischen Verhältnisse empfindlich ändern.

Aufgrund der ^{31}P-NMR-Untersuchungen ist bekannt, daß tiefe Temperaturen das Gleichgewicht zugunsten der cyclischen 2,3-Dihydro-1,3,2λ^5-benzoxazaphosphole B verschieben. Damit

können aus der ebenfalls deutlichen Temperaturabhängigkeit der ^{1}H-NMR-Spektren, durch Verfolgung der Signalintensitäten im aliphatischen Absorptionsbereich, die verschiedenen Protonenresonanzen den beiden Formen eindeutig zugeordnet werden. Beispielsweise entsprechen im Spektrum von 10 in $CDCl_3$ (Abb. 9) die äußeren tert.-Butylsignale bei 1,43 und 1,00 ppm sowie das intensivere Methylsignal der Tolylgruppe bei 2,38 ppm dem acyclischen A, während die intensitätsärmeren Absorptionen dem Cyclus B zugeordnet werden müssen.

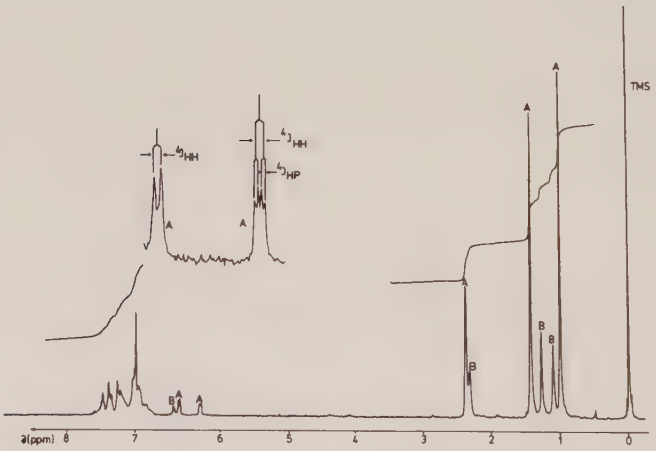


Abb. 9: 90 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum von (3,5 Di-tert-butyl-2-hydroxyphenylimino)-di-p-tolyl-phenyl-phosphoran 10 in $CDCl_3$.

Vergleichsweise einfach ist das ^{1}H-NMR-Spektrum von 11 in $CDCl_3$ (Abb. 10). Die intensiven Signale bei 1,27 ppm (o-tert.-Butylgruppe) und 2,36 ppm (CH_3 der Tolylgruppe) entsprechen A, während für B lediglich die sehr schwache Absorption bei 0,96 ppm registriert wird.

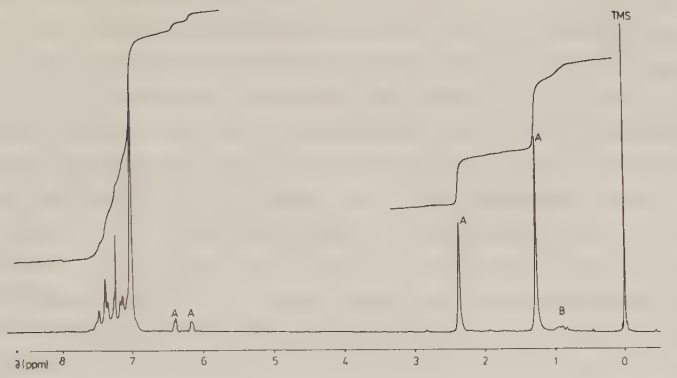
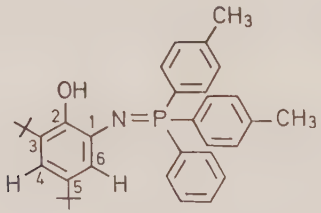


Abb. 10. 90 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum von (3-tert.-Butyl-5-triphenyl-methyl-2-hydroxyphenylimino)-di-p-tolyl-phenylphosphoran 11 in $CDCl_3$.

Eine derartige Analyse kann im komplexen Aromatenbereich naturgemäß schwer durchgeführt werden, doch ist zu berücksichtigen, daß sicherlich auch die entsprechenden aromatischen Protonen in A und B verschieden abgeschirmt sind. Hinweise erhält man im Zusammenhang mit den ^{1}H-NMR-Untersuchungen an den ausschließlich in der cyclischen Form vorliegenden Derivaten 34 - 36. Für die Verbindungen des Typs B (S. 56) wurde festgestellt, daß die zum Sauerstoff metaständigen Arylprotonen relativ stark abgeschirmt sind und infolge von Spin-Spin-Wechselwirkungen als typische Signalgruppen im Spektrum erscheinen. Unter der Annahme, daß auch die meta-Protonen in A bei relativ hohem Feld auftreten sollten und unter Berücksichtigung, daß B in den $CHCl_3$-Spektren von 10 und 11 nur gering populiert ist (Tab. 8), erfolgt deren Zuordnung zu den Absorptionen bei 6,33 und 6,64 ppm (10) bzw. 6,16 und 6,40 ppm (11). Das intensitätsärmere Signal (δ = 6,71 ppm) resultiert aus Absorptionen des cyclischen 10B. Es tritt im Spektrum von 11 wegen zu geringer Population von B nicht mehr auf (vgl. Abb. 9 und

10). In Abbildung 9 wird deutlich, daß die beiden meta-Protonen von 10A den AB-Teil eines ABX-Systems bilden. Das zur Iminophosphoran-Gruppe para-ständige Proton zeigt ein Duplett mit J = 2 Hz, während das ortho-Arylproton infolge Wechselwirkung mit einem weiteren I = 1/2 Teilchen zu einem Duplett von Dupletts aufspaltet. Diese zusätzliche Fernkopplung kann eindeutig nur durch den um vier Bindungen entfernten ^{31}P-Kern verursacht werden. Die Kopplungskonstante beträgt ~1 Hz. In der zugänglichen Literatur konnten keine Angaben über eine derartige long-range ^{1}H-^{31}P-Kopplung aufgefunden werden, doch ist bekannt, daß Kopplungen über die P=N-Doppelbindung i.a. etwas größer sind als über P-N-Einfachbindungen.[75]



10 A

^{1}H-NMR-Daten für die aromatischen Protonen von 10A in $CDCl_3$ +) (vgl. Abb. 9):

δ = 6,33 ppm H(C6), dd, $^{4}J_{HH}$ = 2 Hz, $^{4}J_{HP}$ = 1 Hz

δ = 6,64 ppm H(C4), d, $^{4}J_{HH}$ = 2 Hz

δ = 7,0 - 7,9 ppm, arom. H (P-Phenyl); Überlagerung von A und B.

+) In aromatischen Lösungsmitteln verschieben sich die Signale teilweise in den stärker entschirmten Aromatenbereich, sodaß eine Zuordnung schwieriger wird.

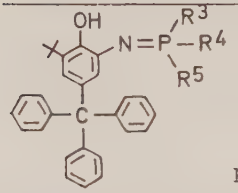
Für die Verbindungen mit $R^1 = C(CH_3)_3$, $R^2 = C(C_6H_5)_3$ ist die Zuordnung der o-tert.-Butylprotonen[+)] bezüglich A und B eindeutig anhand der Kenntnis der Gleichgewichtslage aus den ^{31}P-NMR-Spektren möglich (s. Tab. 10). So liegt das ^{1}H-Singulett der o-tert.-Butylprotonen der Iminophosphoran-Form A gegenüber dem Heterocyclus B bei tieferem Feld: $\Delta\delta \approx 0{,}33$ ppm ($CDCl_3$), $\Delta\delta \approx 0{,}31$ ppm (Aceton), $\Delta\delta \approx 0{,}40$ ppm (Benzol), $\Delta\delta \approx 0{,}28$ ppm (Pyridin). Die Übertragung dieser Befunde auf die Verbindungen mit zwei tert.-Butylgruppen am N-Phenylring ($R^1=R^2=C(CH_3)_3$) sichert die Zuordnung der o-ständigen und damit auch der p-ständigen tert.-Butylprotonen-Signale (vgl. Tab. 8).

Neben der Temperaturabhängigkeit - man beobachtet bei Erniedrigung der Meßtemperatur ein stetiges Anwachsen der Signalintensitäten von B - zeigt sich in den ^{1}H-NMR-Spektren von 1 - 11, daß die Lage des Gleichgewichts bereits durch geringfügige Variation der phosphorständigen Arylreste als auch durch die Substituenten am N-Phenylring empfindlich beeinflußt wird.

Aus Abb. 11 geht deutlich hervor, daß sich bei 11 mit $P(Tol)_2$-Ph-Substitution gegenüber 4, mit nur einem phosphorständigen Tolylrest, das Gleichgewicht zugunsten von A verlagert. Offenbar stabilisieren Elektronendonator-Substituenten in para-Stellung der P-Arylreste das (2-Hydroxyphenylimino)phosphoran (vgl. Tab. 7). Demgegenüber überwiegt bei 10, wohl durch den +I-Effekt der zum Sauerstoff paraständigen tert.-Butylgruppe, die cyclische Form B. Dies zeigen sowohl die ^{1}H-NMR-Singuletts der entsprechenden tert.-Butylgruppen, als auch die CH_3-Absorptionen der P-Tolyl-Reste.

[+)] o = ortho bezüglich dem Sauerstoff in A und B.

Tab. 7. Einfluß von Elektronendonatorsubstituenten auf das Gleichgewicht A B in Benzol.



R^3	R^4	R^5	Anteil von B[a] (%)
C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	32
C_6H_5	C_6H_5	p-CH_3-C_6H_4	21
C_6H_5	p-CH_3-C_6H_4	p-CH_3-C_6H_4	17
p-CH_3-C_6H_4	p-CH_3-C_6H_4	p-CH_3-C_6H_4	12[b]

a) ermittelt aus den Integralen entsprechender NMR-Signale (s. exp. Teil)

b) entnommen aus Lit. 3

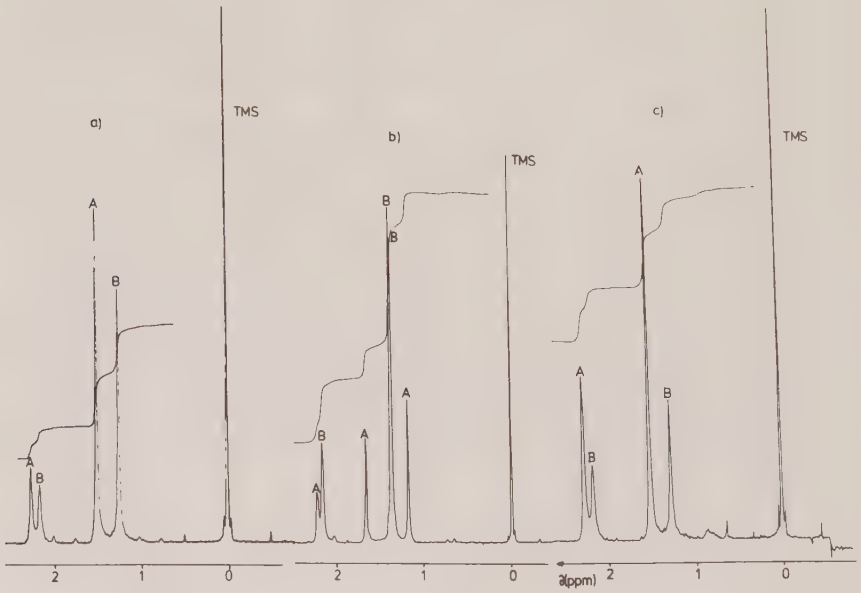


Abb. 11. (a-c) Ausschnitte aus dem aliphatischen NMR-Absorptionsbereich von 4 (a), 10 (b), 11 (c) in Pyridin.

Besonders hervorzuheben ist das völlig veränderte Spektrenbild beim Wechsel des Lösungsmittels (vgl. Abb. 9 und 10 mit Abb. 11 b und c). Dies resultiert einerseits aus der bekannten und bei ^{31}P-NMR-Untersuchungen (vgl. S. 106) leicht zu erkennenden Solvensabhängigkeit[3,4] der (2-Hydroxyphenylimino)phosphoran/2,3-Dihydro-benzoxazaphosphol-Tautomerie und andererseits aus den Lösungsmittel-abhängigen chemischen Verschiebungen der im Aliphatenbereich gelegenen Signale. Tabelle 8 enthält die ^{1}H-NMR-Daten von 1 - 11 in verschiedenen Lösungsmitteln. Der Cyclisierungsgrad (Anteil von B)

$$\frac{P_B}{P_A + P_B}, \quad \text{wobei } P_A + P_B = 1,$$

repräsentiert die Population von B. Die Populationen von A und B lassen sich durch Integration entsprechender NMR-Signale (s. exp. Teil) bestimmen. Sind die ^{1}H-NMR-Signale gut aufgetrennt, so stimmen die bei Verwendung der tert.-Butylgruppe als Sonde ermittelten Werte weitgehend mit den Ergebnissen der Alkylsonde am P-Arylrest überein. Die Unterschiede im Cyclisierungsgrad sind $\leq$ 0,05. Können beide Sonden verwendet werden, so ist in Tab. 8 der errechnete Mittelwert aufgeführt.

Das genaue Studium der lösungsmittelabhängigen ^{1}H-chemischen Verschiebungen im Zusammenhang mit den Änderungen der Populationen von A und B war z.B. auch deshalb notwendig, um die Absorptionen der tert.-Butylgruppe in p-Stellung eines P-Phenylsubstituenten in 7 eindeutig von den im selben Bereich liegenden tert.-Butylsignalen des N-Phenyl-Substituenten unterscheiden zu können. Abbildung 12 zeigt die sehr unterschiedlichen Spektren von 7 in verschiedenen Lösungsmitteln. Die mit A, B gekennzeichneten Signale entsprechen den der offenen bzw. cyclischen Form zugeordneten

^{1}H-Absorptionen der p-tert.-Butylprotonen des Phosphorphenylrestes. Die δ-Werte, sowie die Absorptionen der anderen tert.-Butylprotonen können Tab. 8 entnommen werden. Die Richtigkeit der Analyse wird durch die übereinstimmenden Cyclisierungsgrade der verschiedenen Sonden sehr gut bestätigt.

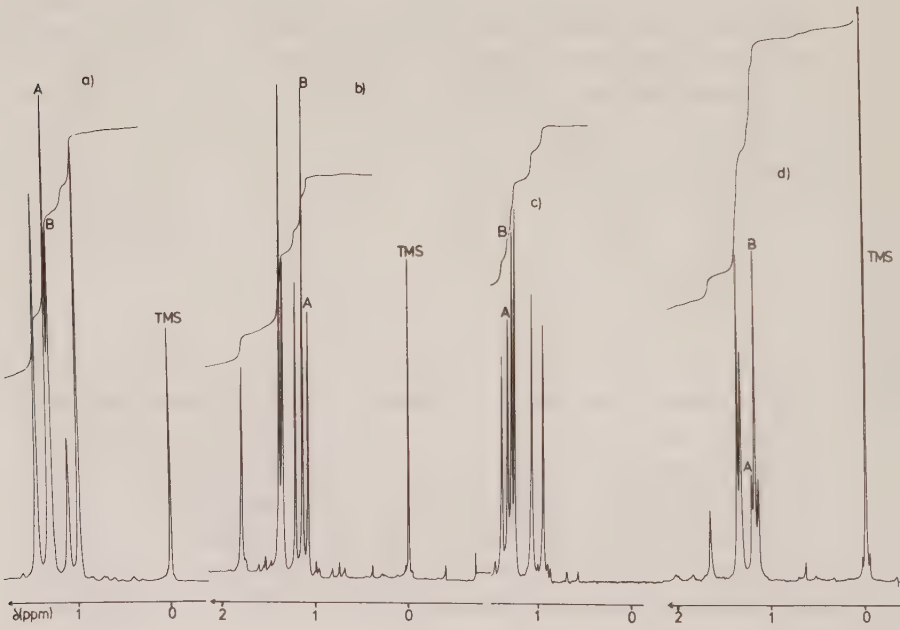


Abb. 12. Ausschnitte aus den 90 MHz-^{1}H-NMR-Spektren von 7 in verschiedenen Lösungsmitteln: a) Chloroform$^{+)}$, b) Benzol, c) Aceton, d) Pyridin

---

$^{+)}$ Signal B überlagert vom Signal der zum Sauerstoff paraständigen tert.-Butylgruppe von B.

Tab. 8. ^{1}H-NMR-Daten[a] der Verbindungen 1 - 11 in verschiedenen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur

Verbindung	Lösungsmittel	A			B			PB
		δo-t-Bu[b]	δp-t-Bu	δAlkyl an p-Aryl	δo-t-Bu	δp-t-Bu	δAlkyl an p-Aryl	$P_A + P_B$
1	$CDCl_3$	1,44	1,00		1,11	1,28		0,36
	Aceton d_6	1,39	0,96		1,08	1,27		0,73
	Pyridin d_5	1,68	1,15		1,34	1,38		0,84
2	$CDCl_3$	1,27			0,94			0,12
	Aceton d_6	1,25			0,95			0,28
3	$CDCl_3$	1,44	1,00	2,39	1,11	1,28	2,33	0,30
	C_6D_6	1,81	1,24	1,92	1,38	1,40	2,00	0,67
4	$CDCl_3$	1,26		2,36	0,96			<0,1
	C_6D_6	1,65		1,96	1,26		1,96	0,21
	Pyridin d_5	1,50		2,24	1,25		2,15	0,43
5	$CDCl_3$	1,43	0,95	2,18	1,09	1,27		0,12
	C_6D_6	1,81	1,21	2,13	1,36	1,38	2,36	0,46
6	$CDCl_3$	1,25		2,16				0

Tab. 8 Fortsetzung

Verbindung	Lösungsmittel	A			B			$\frac{P_B}{P_A + P_B}$
		δo-t-Bu[b]	δp-t-Bu	δAlkyl an p-Aryl	δo-t-Bu	δp-t-Bu	δAlkyl an p-Aryl	
7	$CDCl_3$	1,44	0,99	1,31	1,11	1,28	1,28	0,27
	C_6D_6	1,80	1,22	1,09	1,36	1,39	1,15	0,64
	Aceton d_6	1,39	0,95	1,32	1,07	1,25	1,28	0,57
	Pyridin d_5	1,67	1,15	1,23	1,34	1,37	1,19	0,75
8	$CDCl_3$	1,43	1,00	3,81	1,11	1,28	3,81	0,20
	C_6D_6	1,80	1,25	3,16	1,39	1,39	3,22	0,55
	Pyridin d_5	1,68	1,18	3,68	1,38	1,38	3,73	0,68
9	$CDCl_3$	1,28		3,81				0
	Toluol d_8	1,64		3,17	1,25		3,17	0,12
	Pyridin d_5	1,51		3,74	1,27		3,64	0,38
10	$CDCl_3$	1,43	1,00	2,38	1,11	1,28	2,32	0,20
	C_6D_6	1,81	1,26	1,92	1,40	1,40	2,00	0,56
	Pyridin d_5	1,67	1,18	2,22	1,37	1,38	2,16	0,69
11	$CDCl_3$	1,27		2,36	0,96			<0,1
	C_6D_6	1,66		1,96	1,28		1,96	0,17
	Pyridin d_5	1,50		2,25	1,26		2,15	0,31

[a] in ppm gegenüber TMS [b] o, p = ortho, para bezüglich dem Sauerstoffatom in A bzw. B

Die aus den ^{1}H-NMR-Daten bei Raumtemperatur erhaltenen Cyclisierungsgrade unterscheiden sich von den aus ^{31}P-NMR-Spektren gewonnenen Werten um lediglich ± 0,05 (vgl. Tab. 8 und). Bei größerer Abweichung von der Raumtemperatur zeigen sich in den Protonenspektren sehr oft Koaleszenserscheinungen, sodaß es in diesem Fall sicherer ist, die Populationen aus den Phosphorresonanzspektren zu entnehmen.

Eine weitergehende Behandlung der Substituenten-, Lösungsmittel- und Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts unter Verwendung der ^{31}P-NMR-Ergebnisse erfolgt in Kap. X (S. 97).

2. ^{1}H-NMR-Spektren der 2,2'-Biphenylylen-2,3-dihydrobenzoxazaphosphole

Kennzeichnend für die ^{1}H-NMR-Spektren der Verbindungen 34 - 36 ist, daß im Erwartungsbereich der tert.-Butylprotonen nur ein (35) bzw. zwei (34 und 36) Signale auftreten (Tab. 9). Dies und die charakteristische Absorption bei δ = 4,0 - 5,0 ppm ($CDCl_3$, C_6D_6) bzw. δ = 6,2 - 6,6 ppm (Aceton-d_6), die dem sekundären Aminproton zuzuordnen ist,[27,76] spricht - in Übereinstimmung mit den Informationen aus IR- und ^{31}P-NMR-Spektren - für das ausschließliche Vorliegen als Form B. Das N-H-Proton ist infolge einer Kopplung mit dem ^{31}P-Kern zu einem Duplett aufgespalten, z.B. für 36 in $CDCl_3$: δ = 4,31 ppm, d, $^{2}J_{HNP}$ = 25,2 Hz (s. Abb. 13).

Leicht zu erkennen ist im Spektrum von 36 die Resonanz der P-Methylgruppe. Sie spaltet wegen magnetischer Wechselwirkung mit dem ^{31}P-Kern zu einem Duplett auf (δ = 1,94 ppm, d, $^{2}J_{HP}$ = 13,0 Hz). Die Kopplungskonstante von 13 Hz läßt auf eine equatoriale Plazierung der Methylgruppe im P(V)-TBP-Valenzgerüst schließen.[77,78] Außerdem wurde in zahlreichen Untersuchungen[7,79,80] festgestellt, daß eine zweizähnige 2,2'-Biphenylylen-Gruppe in Phosphoranen grundsätzlich die axial-equatoriale Anordnung bevorzugt. Damit besitzt 36

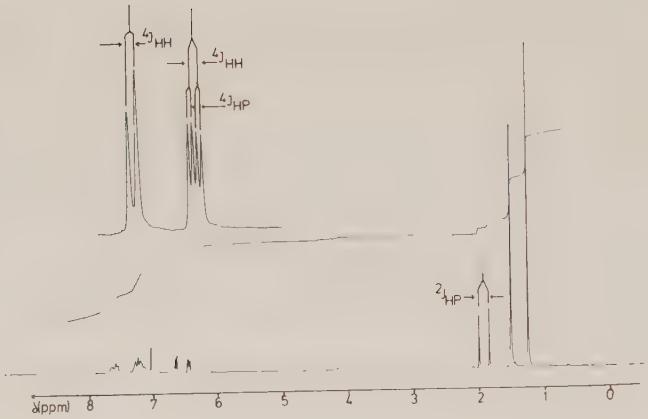
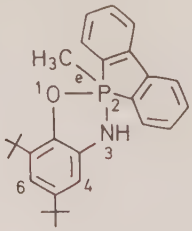


Abb. 13. 80 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum des 5,7 Di-tert.-butyl-2,3-dihydro-2-methyl-2,2-(2,2'-biphenylylen)-1,3,2λ^5-benzoxazaphosphols 36 in $CDCl_3$ (ohne Standard+))

(und entsprechend auch 34 und 35) im trigonal-bipyramidalen Grundzustand höchstwahrscheinlich folgende Struktur (vgl. a. Röntgenstruktur von 12, S. 42).



36

Die Spektrenintegration im Bereich 6,5 - 6,8 ppm (Abb. 14) entspricht der Absorption zweier Protonen. Offensichtlich handelt es sich um die relativ stark abgeschirmten ^{1}H-Kerne in 4- und 6-Stellung des Aromaten.[81] Eine eindeutige Zuord-

+) siehe exp. Teil

nung der Signale ist aufgrund der zu beobachtenden Spin-Spin-Wechselwirkungen möglich. So bilden die beiden meta-Protonen den AB-Teil eines ABX-Systems, wobei das Proton am C_6-Kohlenstoff infolge Kopplung mit dem C_4-Proton das Duplett bei 6,79 ppm mit J = 2,3 Hz verursacht. Das Auffinden dieser long-range Kopplung auch für das C_4-Proton, das durch Wechselwirkung mit einem weiteren I = 1/2 Teilchen zu einem Duplett von Dupletts (Zentrum bei 6,60 ppm) aufspaltet, bestätigt die Richtigkeit der Analyse. Der Betrag der zusätzlichen Kopplung beträgt ≈ 1 Hz. Im Gegensatz zu den acyclischen Verbindungen (kein NH) kann allerdings nur durch ein gezieltes ^{31}P-Entkopplungsexperiment entschieden werden, ob es sich um eine Kopplung mit dem ^{31}P-Kern oder mit dem Aminproton handelt.

Tab. 9. ^{1}H-NMR-Daten der Verbindungen 34 - 36 in $CDCl_3$ [a)b)]

	δo-t-Bu[c)] (δp-t-Bu)	δCH_3 (J_{HCP})	δHN (J_{HNP})	δH(C_6) ($J_{6,4}=J_{4,6}$)	δH(C_4) (J_{HP} oder $_{HN}$)
34	1,39 (1,28)		4,66(d) (25,8)	6,76(d) (2,3)	6,65(dd) (1,0)
35	1,24		4,61(d) (25,9)	6,59(d) (2,3)	6,38(dd) (1,0)
36	1,52 (1,25)	1,94(d) (13,0)	4,41(d) (25,2)	6,79(d) (2,3)	6,60(dd) (1,0)

a) in ppm gegen TMS; J in Hz
b) δ = 7,1 - 7,9 (arom. H, m) P-Phenyl bzw. $C(C_6H_5)_3$
c) o,p = ortho, para bezüglich dem Sauerstoff

Die Veränderung der Meßtemperatur (von 208 K - 360 K) läßt weder neue Signale auftreten, noch eine Änderung in den Linienformen erkennen. sodaß die spirocyclischen Verbindungen 34 - 36 einheitlich als B vorliegen und ein mögliches Benz-

oxazaphosphol-Iminophosphoran-Gleichgewicht auszuschließen ist. Die Tieftemperaturspektren ergeben keine Informationen hinsichtlich der Existenz permutationsisomerer Strukturen.

3. ^{1}H-NMR-Spektren der (2-Hydroxyphenylimino)phosphorane / 2,3-Dihydro-benzoxazaphosphole mit P-Alkylsubstituenten

Prinzipiell liegt das für die meisten (2-Hydroxyphenylimino)-triarylphosphorane charakteristische Gleichgewicht auch vor, wenn man, wie z.B. in den Verbindungen 17 und 29, die phosphorständigen Phenylreste teilweise durch Alkylsubstituenten ersetzt.[9] Auf dynamische Phänomene lassen auch die ^{1}H-NMR-Spektren schließen. So findet man im aliphatischen Absorptionsbereich eine Anhäufung stark verbreiteter und meist nicht vollständig auflösbarer Signale, die zudem durch ^{1}H-^{31}P-Kopplungen der Alkylprotonen von A und B eine weitere Komplizierung erfahren. Zusätzlich zeigen die häufig durch P-Alkyl-Absorptionen überlagerten tert.-Butyl-Signale meist schon bei Raumtemperatur beträchtliche Koaleszenzerscheinungen. Dies macht eine Zuordnung wie bei den Verbindungen 1 - 11, bzw. die zuverlässige Ermittlung der Populationen von A und B i.a. unmöglich. Nur in wenigen Fällen, z.B. wenn das Gleichgewicht weit auf die Seite eines Tautomeren verschoben ist (z.B. bei 12, 13) oder wenn die aliphatischen Signale stärker entschirmt sind (z.B. bei 26, 27), können die Spektren zufriedenstellend analysiert werden. Das gefundene Integrationsverhältnis aliphatischer zu aromatischen Protonen entspricht für alle Verbindungen stets dem berechneten Wert. Aus IR- und ^{31}P-NMR-Untersuchungen (vgl. S. 22 und 61) geht hervor, daß 12 bzw. 13 selbst in Chloroform - das die Iminophosphoran-Form i.a. stark begünstigt (vgl. Tab.18) - praktisch vollständig als cyclisches B vorliegt. Abb. 14 zeigt das ^{1}H-NMR-Spektrum von 13 in $CDCl_3$.

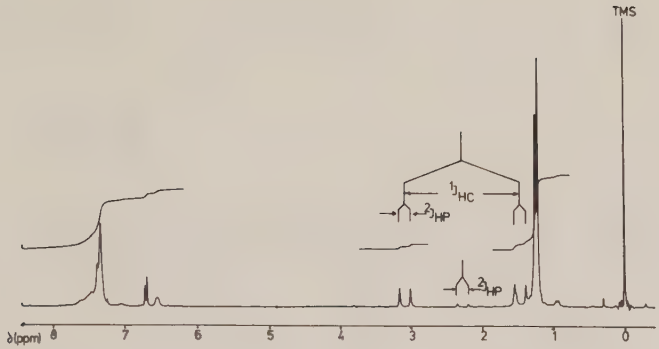


Abb. 14. 80 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum des 5,7 Di-tert.-butyl-2,3-dihydro-2-^{13}C methyl-2,2-diphenyl-1,3,2λ^5-benzoxazaphosphol 13 in $CDCl_3$.

Die Resonanzen der tert.-Butylprotonen treten bei 1,21 und 1,25 ppm erwartungsgemäß als Singuletts auf, während die P-Methylgruppe durch Kopplung mit dem ^{13}C- und ^{31}P-Kern zu einem Duplett von Dupletts aufspaltet: $\delta_{(CH_3)}$ = 2,24 ppm, dd, J_{HP} = 12,2 Hz, J_{HC} = 129 Hz. Auch das Duplett der CH_3-Gruppe des nicht markierten Anteils von 13 (≙ 12) ist zu erkennen. Austauschphänomene (geringste Mengen von A in Chloroform genügen) lassen die Aminprotonen im Rauschuntergrund verschwinden.

Im Aromatenbereich können folgende Zuordnungen getroffen werden: δ = 6,56 ppm, H(C_4), durch Kopplung verbreitertes s; 6,70 ppm, H(C_6), d, $^4J_{HH}$ = 2,2 Hz; 7,1 - 7,8 ppm (10 arom. H der P-Phenylringe).

Der große Einfluß von P-Substituenten auf das Gleichgewicht A ⇌ B zeigt sich auch beim Vergleich der ^{1}H-NMR-Spektren von 12 bzw. 13 und 26. So findet man im Spektrum von 26 (Abb. 16) wiederum vier tert.-Butylsignale, die analog den Ausführungen auf Seite 49 zugeordnet werden können: δ = 1,00 und 1,41 ppm ≙ A; δ = 1,15 und 1,22 ppm ≙ B. In Übereinstimmung mit den ^{31}P-NMR-Ergebnissen lassen die relativen Inten-

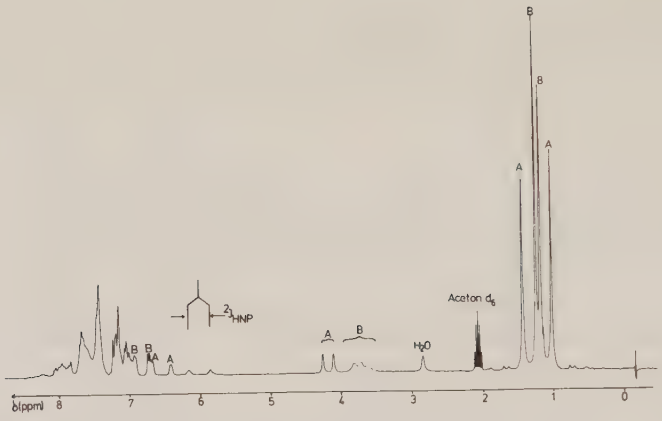


Abb. 15. 90 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum von (3,5-Di-tert.-butyl-2-hydroxyphenylimino)-diphenyl-benzyl-phosphoran 26 in Aceton d_6 (ohne Standard).

sitäten von A und B selbst in Aceton (vgl. Lösungsmitteleinflüsse Tab. 8) nahezu ein 1:1 Gemisch erkennen.

Die Resonanzen der P-Benzylprotonen (3,45 - 4,20 ppm) zeigen eine typische Temperaturabhängigkeit, sodaß auch hier eine Zuordnung hinsichtlich A bzw. B möglich ist. So gewinnt das scharfe 1:1 Duplett - dessen Zentrum (δ = 4,12 ppm) und Abstand (13,5 Hz) sich von -40°C bis -60°C nur geringfügig verändern - bei Temperaturerhöhung stetig an Intensität und resultiert folglich aus der Wechselwirkung des ^{31}P-Kerns mit den Benzylprotonen der Iminophosphoran-Form A. Vergleichsweise zu 26A besitzt das ebenfalls tetraedrische Diphenylbenzylphosphanoxid eine Kopplungskonstante von J_{HP} = 14,6 Hz (in $CDCl_3$).[82] Die offenbar inäquivalenten Benzylprotonen von 26B absorbieren zwischen 3,45 und 3,90 ppm.

VIII. Phosphorresonanz-Spektren

1. ^{31}P-NMR-Daten

Bezüglich des externen Standards H_3PO_4 bzw. Trimethylphosphat (TMP)[+] zeigen die ^{1}H-entkoppelten ^{31}P-NMR-Spektren i.a. zwei Singuletts unterschiedlicher Intensität (Abb. 16).

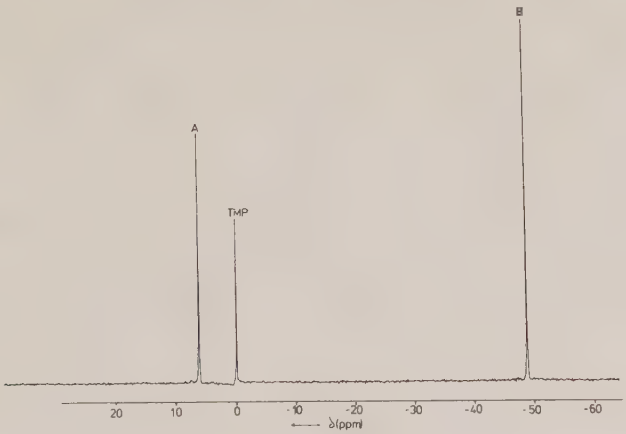
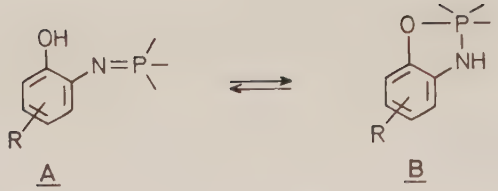


Abb. 16. ^{31}P-NMR-Spektrum des (3,5-Di-tert.-butyl-2-hydroxyphenylimino)diphenyl-4'-tert.-butyl-phenylphosphorans 7 in Aceton bei Raumtemperatur (36,44 MHz, TMP extern).

In Anlehnung an frühere Untersuchungen[3,4] entspricht das Signal δ_A bei tiefem Feld dem entschirmten Phosphor im tetrakoordinierten (2-Hydroxyphenylimino)phosphoran A, während die Resonanz δ_B bei hohem Feld im typischen Absorptionsbereich[7,8] pentakoordinierter Phosphorverbindungen liegt und B zugeordnet werden muß.

[+] Chemische Verschiebung gegenüber H_3PO_4 bei Raumtemperatur = + 1,7 ppm.



A B

Die starke Temperatur- und Lösungsmittelabhängigkeit (vgl. Kap. X) der ^{31}P-NMR-Spektren ist charakteristisch für die Tautomerie A $\rightleftarrows$ B. Die Lage des Gleichgewichts ist außerdem stark von den Substituenten am Phosphor und N-Phenylrest abhängig. Die Absorptionen von 30 liegen aufgrund dynamischer Phänomene im Rauschuntergrund und treten erst bei tiefen Temperaturen hervor. In Tabelle 10 ist zusätzlich zu den ^{31}P-NMR-chemischen Verschiebungen der Cyclisierungsgrad $P_B/P_A + P_B$ aufgeführt; er entspricht der auf 1 normierten Population von B. Die Populationen P_A und P_B wurden durch Integration der entsprechenden ^{31}P-NMR-Signale ermittelt (s. exp. Teil). Beispielsweise zeigt Abb. 16 deutlich, daß für 7 in Aceton das cyclische Tautomere geringfügig überwiegt (vgl. das ^{1}H-NMR-Spektrum von 7 in Aceton, S. 52). Bei längerem Kontakt mit sauerstoffhaltigen protischen Lösungsmitteln erscheint in den ^{31}P-NMR-Spektren teilweise eine weitere Absorption bei tiefem Feld (+50 bis +20 ppm), die anhand ihrer typischen chemischen Verschiebung[83] dem Hydrolyseprodukt tert. Phosphanoxid (s. S. 18) zuzuschreiben ist.

Tab. 10. ^{31}P-NMR-chemische Verschiebungen[a] (ppm) sowie Cyclisierungsgrade der Verbindungen 1 - 36 bei Raumtemperatur. Mittelwerte aus mehreren Messungen.

Verb.	LM	δ_A	δ_B	$\frac{P_B}{P_A + P_B}$
1	Aceton	7,97	-47,43	0,68
2	Aceton	7,91	-46,36	0,31
3	Aceton	8,20	-50,70	0,70
4	Pyridin	8,75	-48,68	0,45
	$CHCl_3$	9,60	-49,81	~0,1
5	Aceton	10,54	-49,41	0,55
6	Toluol	10,30	-	0
7	Aceton	7,99	-50,78	0,61
	$CHCl_3$	8,56	-50,62	0,25
8	Aceton	8,20	-50,90	0,63
9	Pyridin	8,62	-48,75	0,43
10	Aceton	8,25	-50,68	0,61
	$CHCl_3$	8,88	-50,53	0,18
11	Toluol	8,11	-49,85	0,15
	$CHCl_3$	9,53	-49,57	<0,1
12,13	Aceton	8,88	-51,60	>0,9
14,15	Aceton	8,96	-51,50	0,70
16	Nitrobenzol	6,16	-	0
17	Aceton	14,41	-46,26	0,69
18	Aceton	15,38	-44,60	0,28
19	$CHCl_3$	15,38	-	0
	TMF	14,69	-	0
20	Aceton	12,43	-48,03	0,68
21	Aceton	13,04	-45,74	0,24
22	Aceton	15,43	-42,91	0,24
23	Aceton	16,69	-	0
24	Aceton	13,03	-49,49	0,62
25	Aceton	13,72	-47,59	0,19
26	Aceton	10,57	-49,03	0,46
27	Benzol	10,25	-48,75	0,16
	Pyridin	11,78	-46,49	0,25

Tabelle 10 Fortsetzung

Verb.	LM	δ_A	δ_B	$\frac{P_B}{P_A + P_B}$
28	Aceton	-	-53,75	1
29	Aceton	23,38	-39,10	0,24
30	Aceton	breite Signale		
31	Pyridin	-	-25,9	1
32	Aceton	-	-50,99	1
33	Aceton	11,76	-49,11	0,8
34	Aceton	-	-57,50	1
35	Aceton	-	-58,33	1
36	Aceton	-	-58,39	1

a) δ-Werte bezogen auf externen Phosphorsäurestandard bzw. von TMP = +1,7 ppm (gegenüber H_3PO_4) umgerechnet. Die δ-Werte tragen Vorzeichen entsprechend den I.U.P.A.C. Regeln: negatives Vorzeichen für Werte bei höherem Feld als der Standard.

In den ^{31}P-NMR-Spektren von 13 und 15 (an der P-Methylgruppe mit ^{13}C angereichertes 12 bzw. 14) sind erwartungsgemäß magnetische Wechselwirkungen des ^{31}P- mit dem ^{13}C-Kern zu beobachten. Neben den ^{31}P-^{13}C-Kopplungskonstanten dieser Verbindungen enthält Tabelle 11 die anhand von ^{31}P-NMR- und ^{13}C-NMR-Messungen bestimmten $^1J_{PC}$-Werte von ^{13}C-Methyldiphenylphosphan und ^{13}C-Methyldiphenylphosphanoxid.

Da 13 praktisch vollständig als B vorliegt, findet man im Resonanzbereich von A selbst bei längerer Akkumulation nur ein sehr intensitätsschwaches Signal.

Wie aus den ^{31}P-NMR-Tieftemperaturmessungen hervorgeht, führen Liganden-Permutationen im trigonal-bipyramidalen P(V)-Gerüst bei Raumtemperatur zu koaleszierten Signalen, sodaß die für 13B und 15B gefundenen $^1J_{PC}$-Werte von 101 Hz

und 106 Hz je nach der Gewichtung der beteiligten Spezies als gemittelte Kopplungen anzusehen sind.

Tab. 11. ^{31}P-^{13}C-Kopplungskonstanten, Bindungshybridisierung und Geometrie der mit ^{13}C an der P-Methylgruppe angereicherten Verbindungen

Verb.	Lösungsmittel	J_{PC}(Hz)	Bindungshybridisierung	Geometrie d. Struktur[84]
13 A	Aceton		sp^3	tetraedrisch
13 B	Aceton	101	dsp^3	TBP
15 A	Benzol	65	sp^3	tetraedrisch
15 B	Benzol	106	dsp^3	TBP
$O{=}P^*CH_3(C_6H_5)_2$ a)	Benzol	69	sp^3	tetraedrisch
$IP^*CH_3(C_6H_5)_2$ b)	Benzol	15,5	sp^3	trigonal-pyramidal

a) $\delta^{31}P$ = 27,17 ppm (0,1 M H_3PO_4)

b) $\delta^{31}P$ = -27,8 ppm (0,1 M H_3PO_4)

2. Diskussion der ^{31}P-NMR-Ergebnisse

Die vorliegenden ^{31}P-NMR-Daten von 1 - 36 bestätigen übereinstimmend mit den IR- und ^1H-NMR-Ergebnissen die Ambivalenz dieser in o-Stellung des N-Arylrestes mit OH substituierten Phenyliminophosphorane. In Einklang mit früheren Untersuchungen[3] ist für die meisten der Verbindungen in Lösung ein Gleichgewicht verschieden koordinierter Phosphorspezies anzunehmen. Nach Vergleichswerten[3-6] entspricht die ^{31}P-Absorption bei tiefem Feld (+6 bis +23 ppm, Tab. 10) der tetraedrischen Struktur des (2-Hydroxyphenylimino)phosphorans A, während das Signal bei hohem Feld (-40 bis -60 ppm) als charakteristische Resonanzfrequenz eines stärker abgeschirmten pentakoordinierten ^{31}P-Kerns anzusprechen

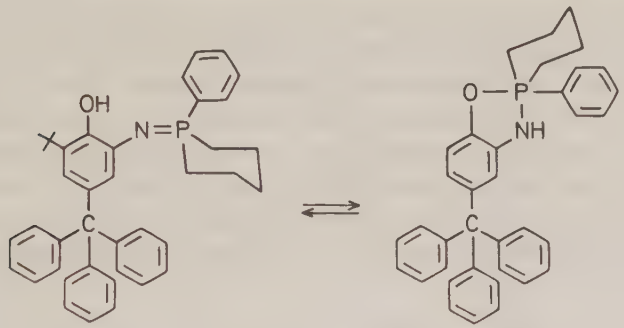
ist.[7,8] Die Röntgenstrukturanalysen zweier Verbindungen (12, 26, vgl. S. 39) zeigen, daß der pentavalenten Phosphorspezies die monomere cyclische Struktur B mit trigonal-bipyramidal koordiniertem Phosphoratom zukommt. Für die angenommene Struktur A spricht neben der ^{31}P-chemischen Verschiebung auch die vergleichbare ^{31}P-^{13}C-Kopplung von 15A und ^{13}C-Methyldiphenylphosphanoxid.

Als charakteristisch für das Tautomerie-Gleichgewicht A⇌B erweist sich die in Kap. X anhand quantitativer NMR-Untersuchungen beschriebene Abhängigkeit von Substituenten, Lösungsmittel und Temperatur.

Während die in Lösung bei Raumtemperatur praktisch ausschließlich als A vorliegenden Vertreter, z.B. 6, 23, bei Temperaturerniedrigung grundsätzlich das Tautomere B auffinden lassen, registriert man für die Phosphorane 31 und 34 - 36 selbst bei Hochtemperaturmessungen (in Lösungsmitteln, die A begünstigen, vgl. S. 106) nur das ^{31}P-Resonanzsignal von B. Offensichtlich resultieren bei der Synthese mit 5-gliedrigen cyclischen Phosphanen Derivate, die zumindest im zugänglichen ^{31}P-NMR-Meßtemperaturbereich auch in Lösung einheitlich als nunmehr spirocyclische 2,3-Dihydrobenzoxazaphosphole B vorliegen. Aus der Literatur[34,85] ist bekannt, daß die Stabilität pentakoordinierter Oxyphosphorane durch die Anwesenheit zweier 5-Ringsysteme (jeweils spannungsfrei exial-equatorial in der TBP angeordnet) beträchtlich erhöht ist. Die außergewöhnliche Stabilität trifft allerdings nur für die Biphenylylen-Derivate 34 - 36 zu, die sich im Gegensatz zu den anderen Verbindungen oxidativen und Solvolyseeinflüssen widersetzen. Über eine stabilisierende Wirkung durch die zweizähnigen Biphenylylen-Liganden berichten auch andere Autoren.[86-88]

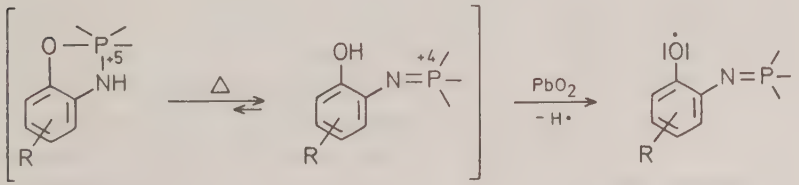
Im Gegensatz dazu wird der Spirocyclus 31, vergleichbar den tautomeren Verbindungen, mit PbO_2 in das Phenoxyl 31a[9] bzw. bei längerem Lösungsmittelkontakt in Phosphanoxid übergeführt. Diese Reaktionsweise ist aus der P-(IV)-Form A zu erklären, die tatsächlich beim entsprechenden 6-Ring-Deri-

vat 33 auch IR- und ^{31}P-NMR-spektroskopisch wieder aufzufinden ist. Der aus dem ^{31}P-NMR-Spektrum bestimmte Anteil von 33A beträgt bei Raumtemperatur in Aceton ca. 20 % (vgl. Tab. 10).

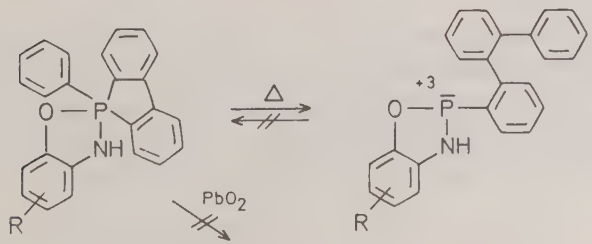


33A 33B

Bei den spirocyclischen Benzoxazaphospholen mit Biphenylylen-Liganden ist fraglich, ob durch Temperaturerhöhung überhaupt eine Tautomerisierung nach A erfolgen kann oder ob thermisch nicht eher - auf was die massenspektrometrischen Befunde von 34 und 35 hinweisen - eine irreversible Phosphoran-Phosphin Umlagerung begünstigt ist. Allerdings läßt sich für 34 und 35 bis zu einer Meßtemperatur von 100°C (in Toluol) nur ein ^{31}P-Signal auffinden.



1-33



34, 35

Für Phosphorverbindungen der Koordinationszahl 4 sind zahlreiche Versuche[89,90] unternommen worden, die chemischen Verschiebungen durch Addition von Substituentenparametern näherungsweise zu bestimmen, doch haben sich keinerlei brauchbare Beziehungen ergeben. Dies trifft auch für die ^{31}P-Resonanzen der Iminophosphorane A zu, für die lediglich festzustellen ist, daß ähnlich wie bei den Phosphanoxiden[6], durch P-Alkylsubstituenten (Ausnahme Methyl; vgl. 13, 16 mit 18, 19) eine Relativverschiebung nach tieferem Feld erfolgt. Nach Untersuchungen von Goetz et al.[91] an tetravalenten Phosphoniumsalzen werden beim Übergang von aromatischen zu aliphatischen P-Substituenten $d\pi$-$p\pi$-Bindungsanteile weniger wirksam, was zu einer zunehmenden Entschirmung des Phorphors führt.

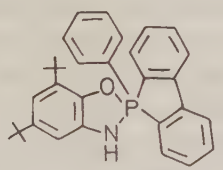
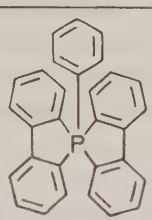
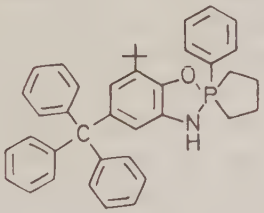
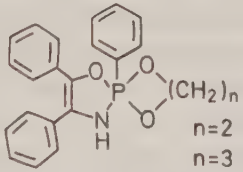
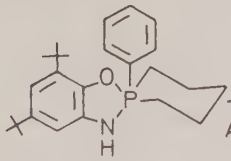
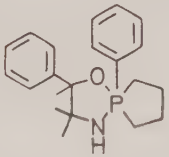
Die δ^{31}P-Werte der tautomeren P-(V)-Spezies B sind erwartungsgemäß stark von den direkt am Phosphor gebundenen Resten abhängig, doch ist hier ebenfalls - dieser Schwierigkeit begegnet man stets auch in der Literatur[35,92] - eine Korrelation zwischen der Eigenschaft bestimmter Substituenten und der Größe der Phosphorverschiebung nicht möglich. So bleibt unverständlich, daß die ^{31}P-Resonanz von 28B (exocyclische P-Liganden: $(CH_3)_2C_6H_5$) mit -53,75 ppm, vergleichsweise zu 29B ($P(Et)_2C_6H_5$; δ = -39,10 ppm), um ca. 15 ppm bei höherem Feld liegt.

Auch bei den P-Spirocyclen 31 - 36 sind drastische Shift-Differenzen festzustellen. Einerseits gilt für 31 die allerdings schon häufig verifizierte Regel[7,93], nach der sich die ^{31}P-Resonanz in Oxyphosphoranen mit zunehmender Zahl von Fünfringen nach tiefem Feld verschiebt, während andererseits für die Biphenylylenderivate 34 - 36 die höchsten ^{31}P-Verschiebungen aller 2,3-Dihydrobenzoxazaphosphole B aufgefunden werden.

Diese Tendenz ist in Übereinstimmung mit den von Hellwinkel et al.[7,94] untersuchten spirocyclischen Pentarylphosphoranen, deren charakteristische ^{31}P-Absorptionen im Bereich um -85 ppm liegen. Zu Vergleichszwecken enthält Tabelle 12

die ^{31}P-Verschiebungen einiger in neuerer Zeit dargestellter Spirophosphorane.

Tab. 12. ^{31}P-chemische Verschiebungen[a] verschiedener Spirophosphorane

Verbindung	$\delta^{31}P_{ppm}$	Verbindung	$\delta^{31}P_{ppm}$
	-57,5 Aceton		94 -83,4 ($CDCl_3$)
	-25,9 Pyridin		29 n=2 -29,7 n=3 -45,6 ($CDCl_3$)
	-51,0 Aceton		29 -36,91 ($CDCl_3$)

[a] Standard 0,1 m H_3PO_4

Insgesamt besitzen weitergehende Deutungen von ^{31}P-Verschiebungen pentakoordinierter Phosphorane meist spekulativen Charakter, da u.a. neben Bindungswinkeln, Elektronegativität, π-Rückbindungsanteilen der P-Liganden besonders innermolekulare Bewegungen (ausgenommen starre Moleküle[11,95]) im TBP-Gerüst, die zu Konfigurationsänderungen führen, nicht abschätzbare Faktoren darstellen.

IX. Permutationsisomere 2,3-Dihydro-1,3,2λ^5-benzoxazaphosphole

1. Allgemeine Vorbemerkungen

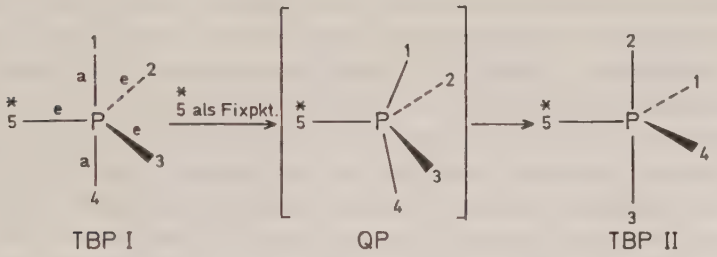
Das flexible TBP-Gerüst des pentakoordinierten Phosphors mit 2 axialen und 3 equatorialen Ligandenplätzen wird durch unterschiedliche Permutationsisomeren (PI), die wechselseitig ineinander umwandelbar sind, repräsentiert. Die Ligandenäquilibrierungen, die auf der Basis tetragonal-pyramidaler Übergangszustände (Berry-Mechanismus) diskutiert werden können, sind schnelle dynamische Prozesse und führen daher bei Raumtemperatur prinzipiell (ausgenommen starre Strukturen) zu gemittelten ^{31}P-NMR Absorptionen.[7,8] Neben dem Berry-Pseudorotationsprozeß (BPR)[96], für den auch in theoretischen Berechnungen an acyclischen und monocyclischen P-(V)-Verbindungen stets optimale energetische Voraussetzungen gefunden wurden,[12,97] steht als Permutationsmechanismus für spezielle Phosphorane noch die Turnstile-Rotation zur Diskussion, bei der jeweils ein Ligandenpaar relative Drehungen gegenüber einem Ligandentrio vollzieht.[11] Diese regulären Mechanismen, die unter Erhaltung von Bindungen und Koordinationszahl ablaufen, müssen von irregulären Prozessen[11], bei denen Bindungen gespalten und wieder neu geknüpft werden (Änderung der Koordinationszahl!), unterschieden werden. Die Beobachtung einer Spin-Spin Kopplung J mit dem Kern des Zentralatoms schließt einen schnellen (Geschwindigkeitskonstante $k > J$) irregulären Ligandenwechsel aus.[95]

Berry-Mechanismus[96]

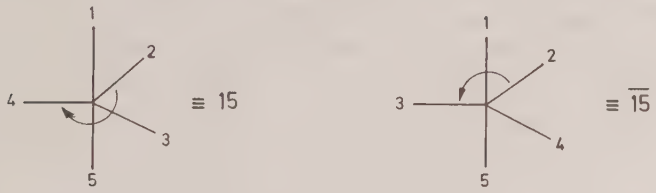
Die Permutation erfolgt durch Deformation von Bindungswinkeln, wobei je zwei axiale und equatoriale Liganden durch paarweise synchrone Schwingungsbewegungen umgeordnet werden. Der dritte equatoriale Ligand (Fixpunkt) ist an der Bewegung nicht beteiligt und behält seinen Platz.

Der Übergangszustand entspricht einer quadratischen Pyramide (QP). Nach dem Prozeß hat sich das Molekül scheinbar um den Fixpunkt gedreht (Pseudorotation), wobei sich die ursprünglich axialen Liganden in der equatorialen bzw. die equatorialen in der axialen Position befinden (Schema 6). Bei zweimaliger Permutation unter Beibehaltung des Fixpunktes erhält man wieder die Ausgangsform.

Schema 6



Bei fünf verschiedenen Liganden existieren theoretisch 10 Enantiomerenpaare (5!/3! x 2!) von Permutationsisomeren (PI), die energetisch nicht gleichwertig sind. Die Bezeichnung der PI erfolgt zweckmäßig nach der Nomenklatur von Mislow[98], wonach jedes Stereoisomere durch ein Zahlenpaar (axiale Liganden) repräsentiert werden kann, z.B.



Man blickt von der axialen Ligandenachse 1-P-5 auf den Äquator und verbindet die e-Liganden nach aufsteigenden Zahlen. Geschieht dies im Uhrzeigersinn, so wird das Zahlenpaar ohne Querstrich versehen (15), während bei Verbindung entge-

gen dem Uhrzeigersinn die Bezifferung des Stereoisomeren mit Querstrich erfolgt ($\overline{15}$). 15 und $\overline{15}$ sind chiral. Im Schema 6 erfolgt somit ein Übergang von 14 (TBP I) nach 23 (TBP II).

Das Energieniveau der einzelnen PI hängt im wesentlichen davon ab, welche Liganden axiale und welche equatoriale Gerüstplätze einnehmen, wobei die einzelnen Ligandenarten unterschiedliche Neigung haben, diese Plätze zu belegen. Die relative Tendenz eines Liganden, die apicale (axiale) Position zu besetzen, wird als dessen Apicophilie[11] bezeichnet und entspricht häufig etwa seiner Elektronegativität (Polaritätsregel). Cyclische Ligandenpaare ordnen sich gemäß geringster Ringspannung an (Ringspannungsregel)[8,11]. So bevorzugen Vier- und Fünfringe die axial-equatoriale (ae) Anordnung, während für Sechsringe die equatoriale-equatoriale (ee) Position spannungsfrei ist. Große Reste und P-C-Liganden (besonders aliph. C) halten sich aus sterischen bzw. elektronischen Gründen in der Regel bevorzugt in den equatorialen Stellungen auf. Die bisher isolierten oder nachgewiesenen Phosphoranderivate folgen den obigen Regeln.[8]

Auch die Röntgenstrukturen von 12 und 26 (S. 17, 38) zeigen, daß die Liganden energiearm mit equatorialer Alkylgruppe und ae Benzoxaza-Ring angeordnet sind. Ligandenaustauschprozesse können in Lösung dann beobachtet werden, wenn sie zwischen Spezies vergleichbarer Energie möglich sind, d.h. zwischen Spezies, in denen Liganden fast gleicher Apikophilie die apikalen bzw. equatorialen Gerüstplätze besetzen.

2. Permutationsisomerisierungen bei 2,3-Dihydro-1,3,2λ^5-benzoxazaphospholen

2.1. Nachweis durch ^{31}P- und ^{13}C-NMR-Messungen bei tiefen Temperaturen

Neben der stetigen Intensitätszunahme des ^{31}P-Hochfeldsignals beim Übergang zu tiefen Meßtemperaturen und damit der Gleichgewichtsverschiebung nach B lassen die Phosphorresonanzspektren einen weiteren reversiblen Temperatureffekt erkennen. Während die Linienbreite der Resonanzlinie A über den ganzen Bereich von +50°C bis -65°C unverändert bleibt, ist das Signal für B bei Verbindungen mit unterschiedlichen P-C-Liganden oft bereits schon ab +10°C merklich verbreitert. Schließlich registriert man bei den P-Monoalkylderivaten, außer 22 und 23, unterhalb -25°C zwei deutlich getrennte ^{31}P-Signale im Bereich des pentakoordinierten Phosphors, wobei im folgenden die intensivere Linie durchweg als C und das schwächere Signal als D bezeichnet werden soll. Stellvertretend für diese Verbindungen zeigt ein Vergleich der ^{31}P-NMR-Spektren von 26 bei verschiedenen Temperaturen das typische Koaleszenzverhalten (Abb. 17).

Einheitlich beobachtet man für alle P-Monoalkylverbindungen mit einem derartigen Aufspaltungsmuster bei weiterer Temperaturerniedrigung eine stetige Intensitätszunahme des zunächst ohne Kenntnis der Struktur dem Permutationsisomeren D zugeordneten Signals. Das Intensitätsverhältnis C/D der einzelnen Verbindungen bei vergleichbarer Temperatur ist verschieden, z.B. bei -65°C in Aceton: 26 C/D 2:1; 12 C/D 4:1; 20 C/D 3,5:1. Auch die Verschiebungsdifferenze $\Delta\nu = \nu_C - \nu_D$, d.h. der Frequenzabstand (in Hz) der Linien C und D ist unterschiedlich. So liegt bei den Verbindungen mit P-Alkyl = Ethyl, Propyl, Butyl z.B. 20 im Gegensatz zu 12 und 26 (P-Alkyl = Methyl bzw. Benzyl) die schwächere Resonanzlinie D bei tieferem Feld als das intensive Signal C (Tab. 13).

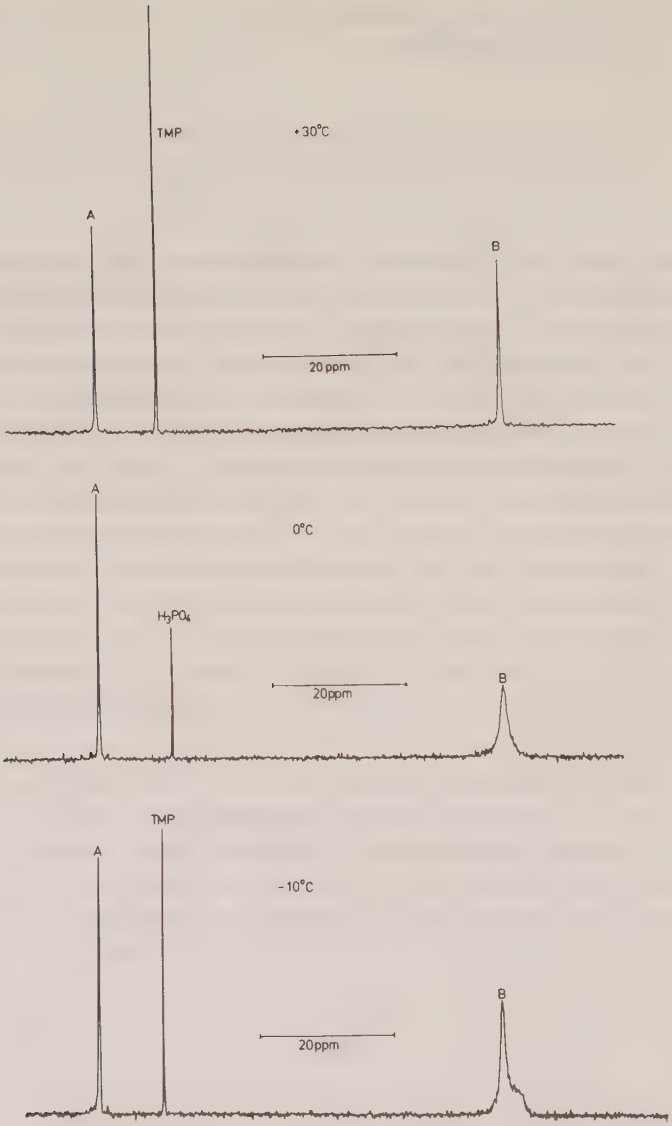


Abb. 17. ^{31}P-NMR-Spektren von 26 (P-Alkyl = Benzyl) in Aceton bei verschiedenen Temperaturen (36,44 MHz, TMP extern, im Spektrum bei 0°C H_3PO_4 extern).

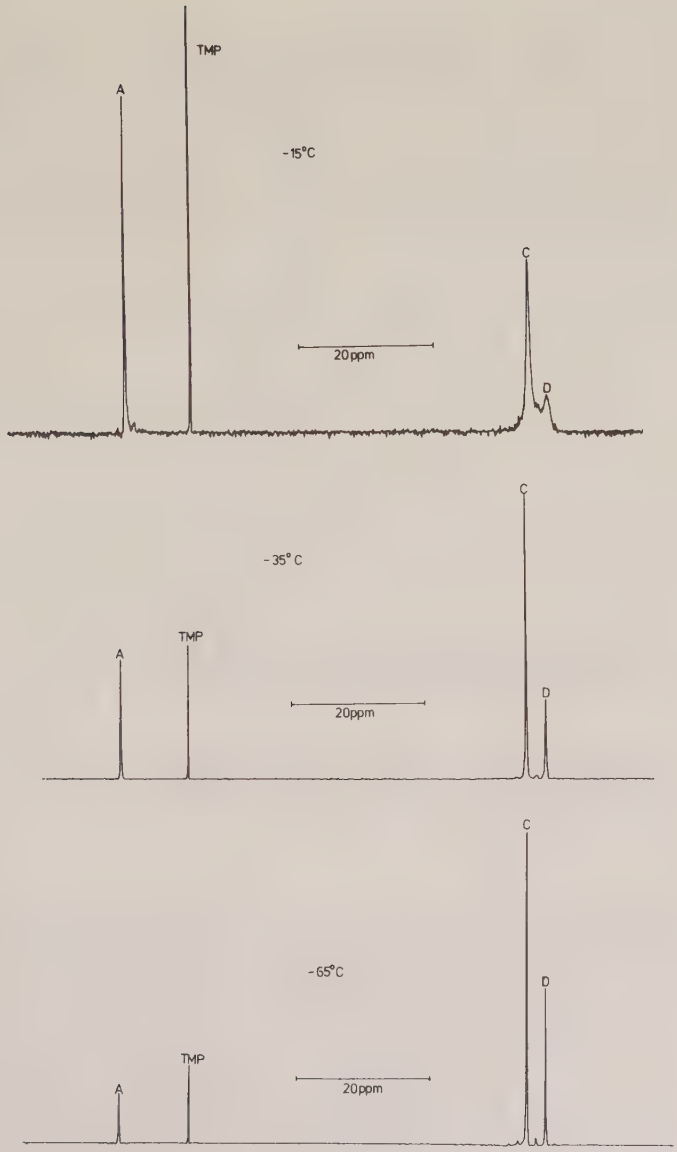


Abb. 17. Fortsetzung

Im Tieftemperaturspektrum von 13 (P-Alkyl = ^{13}C-Methyl) sind die beiden ^{31}P-NMR-Signale C und D wegen magnetischer Wechselwirkungen mit dem ^{13}C-Kern zu Dupletts mit $^{1}J_{PC}$ = 116 Hz bzw. $^{1}J_{PC}$ = 43 Hz aufgespalten. Das Intensitätsverhältnis C/D beträgt ≈ 4:1. Zwischen den Dupletts erkennt man jeweils noch die Singuletts C und D des unmarkierten Anteils von 13 (ca. 10 %), also die Resonanzen von 12 (Abb. 18).

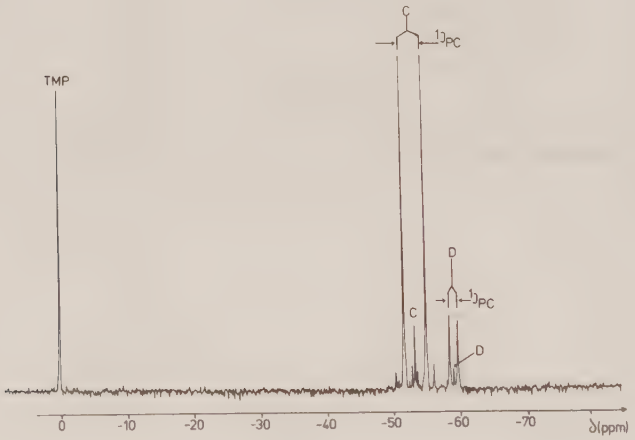


Abb. 18. ^{31}P-NMR-Spektrum von 13 (P-Alkyl = ^{13}C-Methyl) in Aceton bei -65°C (36,44 MHz, TMP).

Auch die ^{13}C-NMR-Spektren lassen als Anzeichen von Austauschphänomenen eine starke Temperaturabhängigkeit erkennen. So findet man vergleichbar dem ^{31}P-NMR-Spektrum im ^{13}C-NMR-Spektrum von 13 (Abb. 19) unterhalb -50°C für den P-Methylkohlenstoff zwei zu Dupletts aufgespaltene ^{13}C-Resonanzen C und D mit Zentren bei δ = 24,62 bzw. δ = 28,03 ppm ($\Delta\nu$ = 69 Hz). Entsprechend beträgt auch hier das Intensitätsverhältnis C/D ≈ 4:1.

Dieses analoge Temperaturverhalten und die Tatsache, daß auch hier dem intensiveren Resonanzduplett C die betragsmässig gleiche ^{13}C-^{31}P-Kopplung von 116 Hz und dem intensitäts-

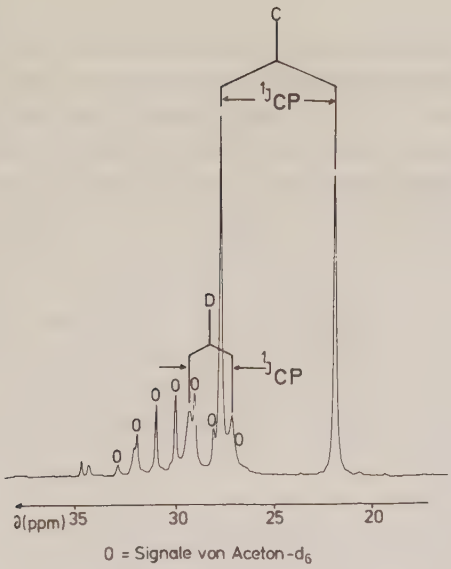


Abb. 19. ^{13}C-NMR-Spektrum (20,12 MHz) von 13 in Aceton-d_6 bei -65°C. Ausschnitt aus dem gespreizten Spektrum.

ärmeren Signal D der gleichfalls übereinstimmende kleinere $^1J_{CP}$-Wert von 43 Hz zukommt, zeigen, daß mit beiden Resonanzmethoden ein und dasselbe dynamische Phänomen erfaßt wird.

Bei Raumtemperatur führt die erhöhte Austauschgeschwindigkeit der ^{13}C-Methylkerne zu einer Absorption bei 25,78 ppm mit einer gemittelten ^{13}C-^{31}P-Kopplung von 101 Hz. Exakt der gleiche Kopplungswert ist bei Raumtemperatur auch im ^{31}P-NMR-Spektrum aufzufinden.

Der empfindliche Einfluß der Ligandensphäre auf die chemische Verschiebung des ^{31}P-(V)-Kerns wird besonders bei den Verbindungen 3 - 11 deutlich. So erstaunt, daß selbst bei Variation der P-Arylreste (Substituenten in o- und p-Stellung der P-Phenylreste) mit Ausnahme von 7, das oben beschriebene Koaleszenzverhalten und bei -40°C die langsame

Permutationsisomerisierung C⇌D zu beobachten ist. Ein Vergleich der Tieftemperaturspektren von 3 (PAr_3 = $P(Ph)_2p$-Tol) und 10 (PAr_3 = $PPh(p\text{-Tol})_2$) zeigt, daß aus statistischen Gründen (zweifach entartet) das Intensitätsverhältnis C/D ≈ 2:1 beträgt (Abb. 20).

Abb. 20. Vergleich der Tieftemperatur-^{31}P-NMR-Spektren (-65°C) von 3 (oben) und 10 in Aceton (36,44 MHz, TMP extern).

Offenbar sind sterische Einflüsse von Bedeutung. So liegt gegenüber 3 ($\nu_C - \nu_D$ = -12 Hz) beim o-Tolylderivat 5 das schwächere Signal D bei höherem Feld ($\Delta\nu$ = +39 Hz). Gleichwohl ist das Intensitätsverhältnis C/D verschieden, z.B. bei -65°C: 3 C/D ≈ 2,5:1; 5 C/D ≈ 9:1. Während das ^{31}P-NMR-Tieftemperaturspektrum des P-Dimethylphenylderivats 28 in Gegensatz zu 12 - 15 nur eine Absorption auffinden läßt, besteht - entsprechend zu 3, 10 bzw. 17, 18 - die Hochfeldresonanz der P-Diethylphenylverbindung 29 bei -65°C aus zwei Linien. Der Frequenzabstand von $\Delta\nu$ = 10 Hz ist aber wesentlich geringer als beim P-Monoethyldiphenylderivat 18 (bei -65°C $\Delta\nu$ = -61 Hz). Interessanterweise zeigt auch der P-Spirocyclus 33B bei -90°C eine vergleichbare Aufspaltung von $\Delta\nu$ = +9 Hz.

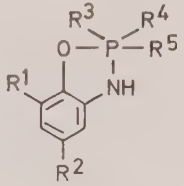
Tabelle 13 enthält die ^{31}P-NMR-Daten der bei tiefen Temperaturen untersuchten Verbindungen. Die ^{31}P-chemische Verschiebung des tetrakoordinierten Phosphors in A ist praktisch temperaturunabhängig und kann Tab. 10 entnommen werden. Aus experimentellen Gründen werden die ^{31}P-NMR-Tieftemperaturmessungen bevorzugt in Aceton als Lösungsmittel durchgeführt, doch sind dieselben Effekte (gleiche Aufspaltung der Linien C und D) auch in Pyridin und Toluol zu beobachten. Bei Verwendung von Pyridin liegt der Koaleszenspunkt um ca. 10° höher.

Zu erwähnen bleibt ein weiterer - allerdings nur unter optimalsten Meßbedingungen zu beobachtender - reversibler Temperatureffekt. Dabei erfahren die beiden bei -40°C i.a. gut getrennten Hochfeldsignale der P-Monoalkylphenylverbindungen unterhalb -60°C eine weitere kleine Aufspaltung von ~8 Hz, sodaß letztlich vier Linien resultieren (Abb. 21).

Da diese Feinaufspaltung auch bei am Phosphor gleichartig substituierten Verbindungen zu beobachten ist, besteht offenbar kein ursächlicher Zusammenhang mit der Verschiedenartigkeit der exocyclischen P-Liganden. In Abb. 22 erkennt man für 30B bei -68°C zunächst ein verbreitertes Signal (Koaleszenzgebiet), das unterhalb -80°C deutlich in zwei

Tab. 13. ^{31}P-NMR-chemische Verschiebung der Hochfeldresonanzen[a] der bei -63°C (± 3°) untersuchten Phosphorane sowie Frequenzabstand $\nu_C - \nu_D = \Delta\nu$ (Hz) und Intensitätsverhältnis C/D der Linien C und D in Aceton. $R^1 = C(CH_3)_3$, $R^3 = C_6H_5$.

Verb.	R^2	R^4	R^5	δ_C	δ_D	$\Delta\nu$	C/D
3	$C(CH_3)_3$	C_6H_5	p-CH_3-C_6H_4	-49,44	-49,12	-12	2,5:1
5	$C(CH_3)_3$	C_6H_5	o-CH_3-C_6H_4	-47,95	-49,02	+39	9:1
7	$C(CH_3)_3$	C_6H_5	p-$C(CH_3)_3$-C_6H_4	-49,32	-49,32	0	-
8	$C(CH_3)_3$	C_6H_5	p-OCH_3-C_6H_4	-49,72	-49,32	-15	2,7:1
10	$C(CH_3)_3$	p-CH_3-C_6H_4	p-CH_3-C_6H_4	-49,28	-49,68	+15	1,8:1
11	$C(C_6H_5)_3$	p-CH_3-C_6H_4	p-CH_3-C_6H_4	-48,76[b]	-49,08[b]	+12	2,1:1
12,13	$C(CH_3)_3$	C_6H_5	CH_3	-52,26	-57,91	+206	4:1
17	$C(CH_3)_3$	C_6H_5	C_2H_5	-49,13	-46,95	-79	5:1
20	$C(CH_3)_3$	C_6H_5	n-C_3H_7	-49,28	-47,23	-75	3,5:1
22	$C(CH_3)_3$	C_6H_5	i-C_3H_7	-41,62	-41,62	0	-
26	$C(CH_3)_3$	C_6H_5	CH_2-C_6H_5	-49,56	-52,27	+102	2:1



a) δ-Werte in ppm gegenüber TMP, Vorzeichen entsprechend den IUPAC Regeln

b) in Toluol

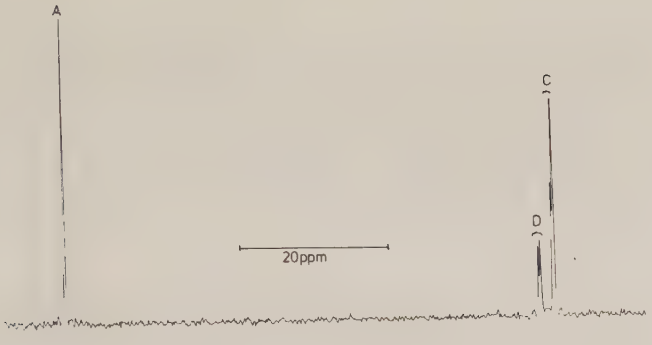


Abb. 21. ^{31}P-NMR-Spektrum von 18 (P-Alkyl = Ethyl) in Aceton bei -70°C (36,44 MHz, ohne Standard).

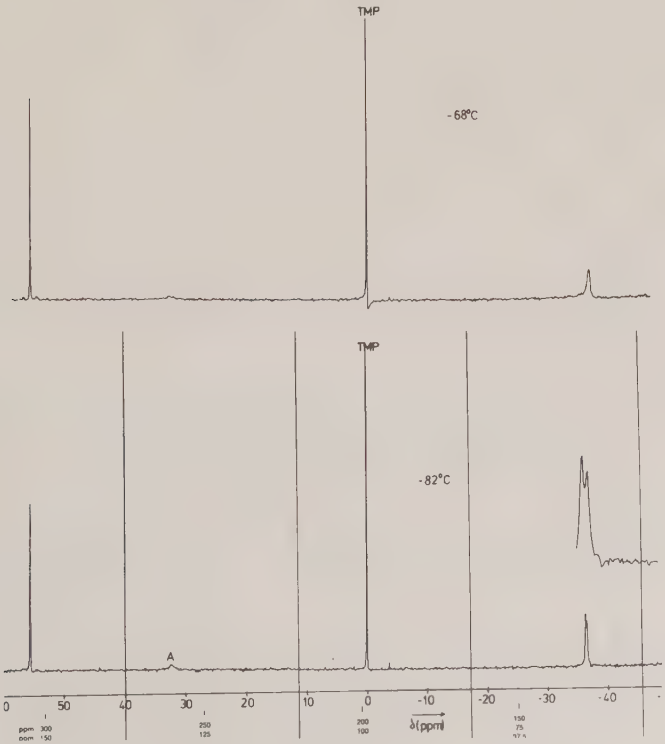


Abb. 22: ^{31}P-NMR-Spektren von 30 bei -68°C (oben) und -82°C (unten) in Aceton (36,44 MHz, TMP extern).

Linien (-34,48 und -34,68 ppm) geringerer Breite aufgetrennt ist (Frequenzabstand = 7,3 Hz). Die schwache Resonanz bei +31,0 ppm entspricht geringen Anteilen des acyclischen 30A, während die Absorption bei noch tieferem Feld (+52,1 ppm) eindeutig dem Triethylphosphinoxid (Lit.[99] $\delta^{31}P$ = +48,3 ppm) zuzuordnen ist.

2.2. Diskussion und Zuordnung der Permutationsisomeren anhand von Modellsubstanzen und energetischen Betrachtungen

Allein aus der Aussage der Röntgenstrukturanalyse (S. 31) könnte - vorbehaltlich dem möglichen Unterschied Kristall/Lösung - für 12 dem intensiveren ^{31}P-Signal C das Permutationsisomere "CH_3-equatorial", dem schwächeren Signal ein Isomeres "CH_3-axial" zugeordnet werden.

Nach einer von Holmes[12] entwickelten Methode lassen sich zudem anhand von Energieinkrementen (Tab. 14) die relativen Konformationsenergien trigonal-bipyramidaler Grundstrukturen abschätzen und damit weitere Informationen erhalten. Auch die bei der Berry-Pseudorotation als Übergangszustände auftretenden quadratischen Pyramiden (QP) werden im Holmes'schen Modell berücksichtigt.

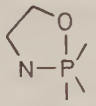
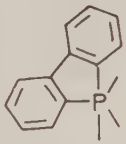
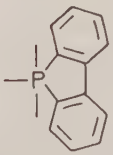
Tab. 14. Holmes'sche Energieinkremente (kcal/Mol) zur Berechnung relativer Konformationsenergien von trigonal-bipyramidaler P-Permutationsisomeren.

a) Relative Werte des Elementeffektes

Ligand	Elektronegativität	equatorial (e)	axial (a)	a - e (rel. Apicophilie)
$C_{aliph.}$	2,0	0,0	7,0	7,0
C_6H_5	2,7	1,7	3,9	2,2
N	3,0	2,2	2,8	0,6
O	3,5	2,8	1,3	-1,5

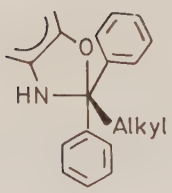
Tab. 14 Fortsetzung

b) Relative Werte für den Ringspannungseffekt

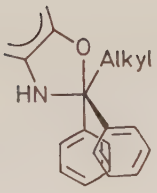
Ringstellung ae		Ringstellung ee	
	2,0		21,0
	2,0		15,0
	2,0		15,0

Für alle Verbindungen mit zwei identischen Liganden reduziert sich die Zahl der Stereoisomeren auf 10 (6 chiral). In monocyclischen Phosphoranen, in denen der Phosphor als Glied eines Fünfrings vorliegt, ordnet sich dieser aus Spannungsgründen axial-equatorial an, sodaß für die weitere Diskussion lediglich die folgenden 6 Permutationsisomeren (4 chiral) verbleiben. Die Bezeichnung der PI erfolgte nach der Nomenklatur von Mislow, wobei die Numerierung der Liganden wie folgt festgelegt wurde: 1 = C_6H_5, 2 = C_6H_5, 3 = Alkyl, 4 = Stickstoff, 5 = Sauerstoff. Wegen der Identität von 1 und 2 ist 15 ≡ 25, $\overline{15} \equiv \overline{25}$, 14 ≡ 24, $\overline{14} \equiv \overline{24}$.

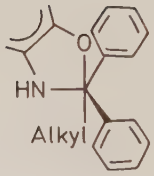
Die Konfigurationen $15/\overline{15} \equiv 25/\overline{25}$ und $14/\overline{14} \equiv 24/\overline{24}$ sind Enantiomerenpaare, sodaß a priori vier chemisch und pysikalisch (z.B. ^{31}P-NMR-spektroskopisch), d.h. energetisch unterschiedliche Konfigurationen vorliegen, von denen zwei energetisch zweifach entartet sind.



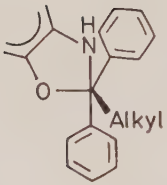
$\overline{25}$



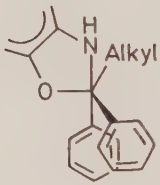
15



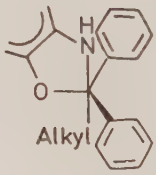
35



$\overline{24}$



14



34

Für die vier Isomeren können durch Addition der Holmes'schen Inkremente (Tab. 14) die relativen Konformationsenergien berechnet werden, z.B. für Isomer 15 = 1,3 (O_{ax}) + 2,2 (N_{eq}) + 1,7 (C_6H_{5eq}) + 3,9 (C_6H_{5ax}) + 0,0 (Alk_{eq}) + 2,0 ($ON\text{-}Ring_{ae}$) = 11,1 kcal/mol (vgl. Tab. 15).

Tab. 15. Relative Konformationsenergien (Holmes) der Permutationsisomeren des 2,3-Dihydro-2-alkyl-2,2-diphenyl-2,3,2λ^5-benzoxazaphosphols.

Permutationsisomer	rel. Konformationsenergie (Holmes) kcal/mol
15, $\overline{15}$, 25, $\overline{25}$	11,1
35	15,9
14, $\overline{14}$, 24, $\overline{24}$	17,2
34	22,0

Tab. 15 zeigt, daß neben den Grundzuständen 15, $\overline{15}$, 25, $\overline{25}$ das Isomere 35 energetisch am meisten begünstigt ist. Die Energiedifferenz $Alkyl_{eq}/Alkyl_{ax}$ beträgt 4,8 kcal, während die Vertauschung der P-N- mit der P-O-Bindung 6,1 kcal/mol erfordert.

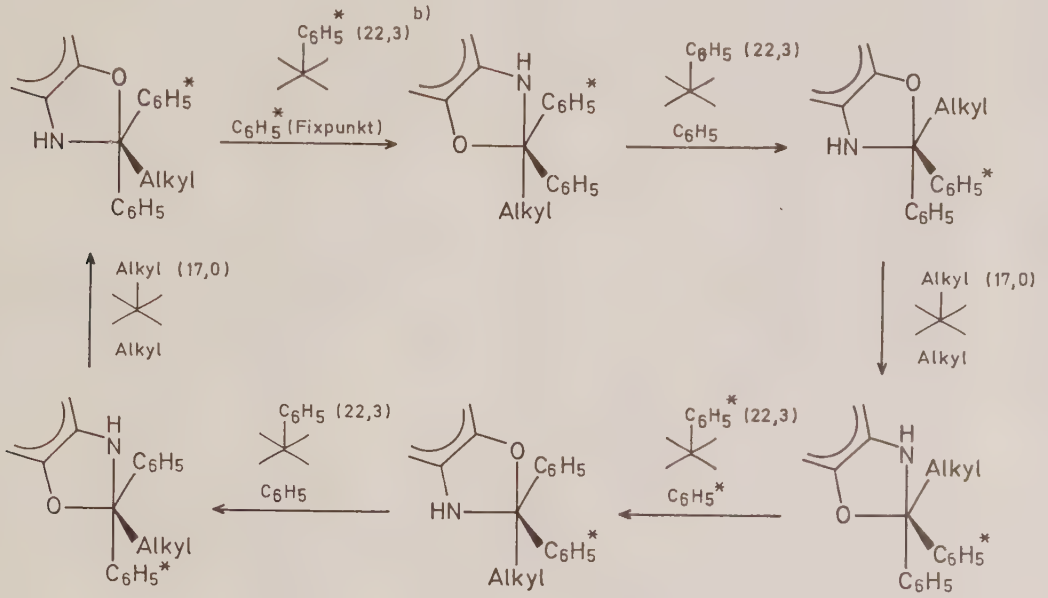
Die ^{31}P-NMR-Tieftemperaturphänomene lassen sich damit - unabhängig vom speziellen Permutationsmechanismus - als ein langsames Gleichgewicht zwischen den energieärmsten Isomeren $Alkyl_{eq}$ und $Alkyl_{ax}$ deuten. Wie in Schema 7 ersichtlich, ist bei angenommenem Berry-Mechanismus die wechselseitige Umwandlung der energiearmen Spezies allerdings nur durch einen zweistufigen Prozeß über jeweils zwei energiereiche quadratische Übergangszustände (QP) und eine energetisch ungünstigere TBP möglich.

Trotz der energetischen Unterschiede erschien es problematisch, der intensiveren Resonanzlinie C die energiearmen Isomeren - die in nichtchiralen Medien NMR-spektroskopisch identisch sind - zuzuordnen, zumal das schwächere Signal D bei Temperaturerniedrigung stetig an Intensität gewinnt.

So wurde die Synthese der an der P-Methyl-Gruppe mit ^{13}C angereicherten Verbindung 13 geplant, da - bei angenommener Permutationsisomerisierung - als Folge der unterschiedlichen Bindungslängen axialer und equatorialer Liganden auch eine verschiedene Wechselwirkung der direkt aneinander gebundenen magnetischen Kerne ^{31}P und ^{13}C zu erwarten ist und damit ein alles entscheidendes Zuordnungskriterium zur Verfügung steht.[+)] Diese Überlegung führte zum Ziel, da in 13 die beiden Absorptionen C und D in der Tat unterschiedliche ^{31}P-^{13}C-Kopplungen aufweisen: Resonanzlinie C $J_P{}^{13}C$ = 116 Hz, Resonanz D $J_P{}^{13}C$ = 43 Hz (s. Abb. 18 und 19).

[+)] Die ^{13}C-NMR-Tieftemperatur-Untersuchungen am unmarkierten 12 ergaben wegen der durch Kopplungen zu erwartenden geringen Intensitäten keine verwertbaren Ergebnisse. Durch ^{13}C-Anreicherung lassen sich die Phänomene auch mittels der ^{31}P-NMR-Spektroskopie erfassen und damit die Phänomene zusätzlich stärken.

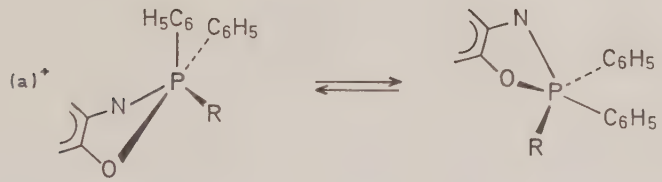
Schema 7



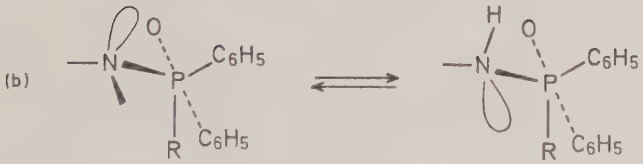
Bemerkungen: a) Da O und N Ringglieder sind, können sie nicht als Fixpunkt fungieren, da dadurch energiereiche ee-Ringanordnungen resultieren.
b) Nach Holmes'schen Inkrementen berechnete relative Konformationsenergien der QP-Übergangszustände.

Die große Differenz der gefundenen Kopplungen spricht für das Vorliegen verschiedener P-C-Bindungen, was als Gleichgewichtsspezies strukturell sehr vergleichbare Isomeren - wie z.B. zwei envelope-Formen des Heterofünfrings, wobei der Phosphor "über" bzw. "unter" der von den anderen Ringatomen gebildeten Ebene liegt (a)[+] oder Isomeren, die durch Inversion am Stickstoff entstehen (b) - unwahrscheinlich erscheinen läßt.

Zudem wäre für derartige Molekülformen eine erheblich geringere Differenz sowohl der ^{31}P-chemischen Verschiebungen als auch der ^{13}C-Resonanzen des Methylkohlenstoffs in 13 zu erwarten.



R = Alkyl, Aryl



[+] vereinfachend wurde das Aminproton in der Skizze weggelassen.

Durch die dsp^3-Hybridisierung zum TBP-P-(V)-Phorphor resultieren Bindungen unterschiedlichen s-Charakters[100] (kürzere equatoriale Bindungen $\approx sp^2$, axiale Bindungen $\approx p_z d_z 2$). Damit sind beträchtliche Kopplungsdifferenzen erklärbar, sodaß die dynamischen Phänomene am besten einer Permutationsisomerisierung im Sinne des Wechsels der Alkylgruppe von equatorialer in axiale Position (bzw. umgekehrt) gerecht werden.

Zugleich ist die Existenz der ^{31}P-^{13}C-Kopplungen ein sicherer Beweis für einen regulären Mechanismus, bei dem die Liganden intramolekular ihren Platz wechseln, d.h. die Sphäre des Phosphoratoms nicht verlassen. Irreguläre Permutationsisomerisierungen, bei denen Bindungen zum Zentralatom gelöst werden, würden unweigerlich zum Zusammenbruch der P-C-Kopplungen führen.[95]

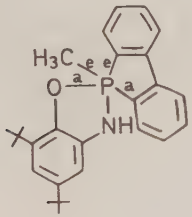
Die in der Literatur[101-103] für equatorial angeordnete P-CH_3-Gruppen beschriebenen $^1J_{PC}$-Werte liegen im Bereich zwischen 88 und 135 Hz und sind wesentlich größer als die Kopplung des Phosphors mit dem ^{13}C-Kern einer axial plazierten Methylgruppe[104] ($\sim$8 Hz). Zu Vergleichszwecken lassen sich auch die zahlreich vorliegenden J_{PF}-Daten[105] ($J_{PF(eq)}$ = 840 - 940 Hz; $J_{PF(ax)}$ = 545 - 695 Hz) heranziehen. Übereinstimmend zeigt sich, daß die größere Kopplung jeweils dem equatorial gebundenen Kern und die kleinere Aufspaltung dem axial angeordneten Kern zugeordnet werden muß.

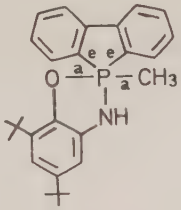
Entsprechend dazu wäre in den ^{31}P- und ^{13}C-NMR-Tieftemperaturspektren von 13 die größere $^1J_{PC}$-Kopplung durch eine equatorial plazierte und der kleinere $^1J_{PC}$-Wert durch eine axial ständige P-CH_3-Gruppe verursacht.

Um diesen Analogieschluß zu überprüfen, wurde als ausgezeichnete Modellsubstanz zusätzlich das spirocyclische Derivat 36 dargestellt, das sich von 12, 13 lediglich durch die Verknüpfung der P-Phenylringe in 2,2'-Stellung unterscheidet. Der Synthese ging die Überlegung voraus, die beiden im zweizähnigen 5-gliedrigen P-Biphenylylenligandensystem angebundenen Phenylringe in der nunmehr aus Ringspannungsgründen

bevorzugten ae Position zu halten und damit das Isomere CH_3 equatorial weiter zu stabilisieren.

Berechnet man für die Permutationsisomeren CH_3 e mit Biphenylylenligand ae und CH_3 a mit ee angeordnetem gespanntem P-Biphenylylen-5-ring die relativen Konformationsenergien anhand der Holmes'schen Inkremente (Tab. 14 a, b), so ist die Differenz zwischen diesen beiden energieärmsten Formen mit 17.8 kcal/mol wesentlich höher als bei den monocyclischen P-Alkyl-Verbindungen mit 4,8 kcal/mol.





36

13,1 kcal/mol

30,9 kcal/mol

Tatsächlich sind die theoretischen Vorstellungen mit den experimentellen Daten in Einklang. So lassen die ^{31}P-NMR-Spektren von 36 im Bereich +50°C bis -65°C keine Linienverbreiterung erkennen. Die Änderung der chemischen Verschiebung mit der Temperatur ist äußerst gering: $\delta^{31}P(+25^{\circ}C)$ = -60,23 ppm, $\delta^{31}P(-65^{\circ}C)$ = -60,54 ppm; Standard TMP.

Auch die bei verschiedenen Meßtemperaturen aufgenommenen ^{13}C und ^{1}H-NMR-Spektren lassen keinerlei Austauschphänomene beobachten, sodaß für 36 das Gleichgewicht zwischen den obigen Permutationsisomeren völlig auf die Seite CH_3 e verschoben ist.

Offensichtlich liegt der Spirocyclus 36 einheitlich in der energiearmen Konformation vor, in der die beiden Fünfringe axial-equatorial angeordnet sind und die Methylgruppe ausschließlich den für sie günstigen equatorialen Ligandenplatz einnimmt. Neben der Verletzung der Polaritätsregel, die bei

den monocyclischen Alkylderivaten zu einem Energieunterschied von 4,8 kcal/mol führt, steht einem Wechsel der Alkylgruppe in die ungünstigere axiale Position nunmehr zusätzlich die starke Verletzung der Ringspannungsregel entgegen, sodaß durch die Verknüpfung der P-Phenylringe ein Isomeres CH_3-axial nicht mehr populiert ist.

Im ^{13}C-NMR-Spektrum von 36 (Abb. 23) registriert man für den equatorialen Methylkohlenstoff eine temperaturunabhängige ^{13}C-^{31}P-Kopplung von 112 Hz (δCH_3 = 24,77 ppm).

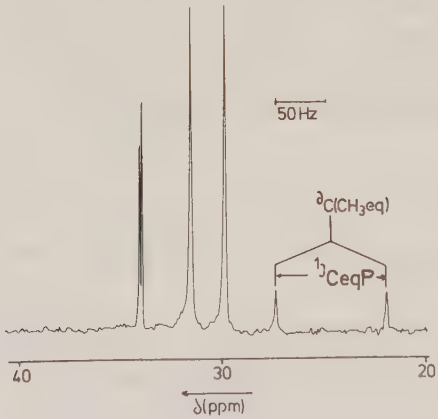
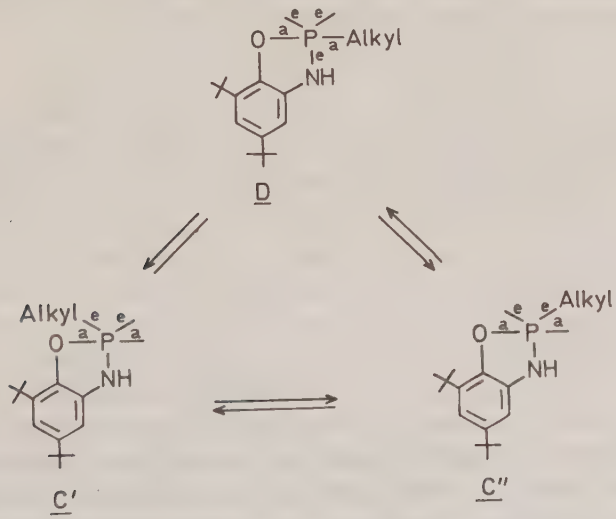


Abb. 23. ^{13}C-NMR-Spektrum des 5,7-Di-tert.-butyl-2,3-dihydro-2-methyl-2,2-(2,2'-biphenylylen)-1,3,2λ^5-benzoxazaphosphols 36 in $CDCl_3$.

In der Tat zeigt ein Vergleich mit dem ^{31}P- und ^{13}C-Tieftemperaturspektrum von 13 die sehr gute Übereinstimmung dieses $^1J_{PC(eq)}$-Wertes mit der Aufspaltung der intensiveren Resonanzlinie C (116 Hz), die damit eindeutig dem Permutationsisomeren "CH_3 equatorial" (≙ 15,25) zuzuschreiben ist. Auch die ^{13}C-chemischen Verschiebungen sind sehr vergleichbar (δ = 24,62 bzw. 24,77 ppm).

Das intensitätsärmere Signal D von 13 ist dem energetisch nächst begünstigten Permutationsisomeren "CH_3 axial" (≙ 35) zuzuordnen. Die aufgefundene Kopplung des P-(V)-Phosphors mit dem ^{13}C-Kern einer axial gebundenen Methylgruppe beträgt 43 Hz und ist erwartungsgemäß kleiner als die $^1J_{PC(eq)}$-Kopplung, aber signifikant größer als der in der Literatur[104] mit 8 Hz angegebene $^1J_{PC(ax)}$-Wert. Abgesehen vom Koaleszenzverhalten, das bei höherer Temperatur zu gemittelten Werten führt, sind die Kopplungsparameter temperaturunabhängig.

Aufgrund der nunmehr gesicherten Zuordnung ist es erlaubt, die nach Mislow bezifferten Permutationsisomeren 15/$\overline{15}$ (≡ 25/$\overline{25}$) bzw. 35 mit equatorialer bzw. axialer Alkylgruppe entsprechend den Resonanzlinien C und D mit C', C" bzw. D zu bezeichnen.



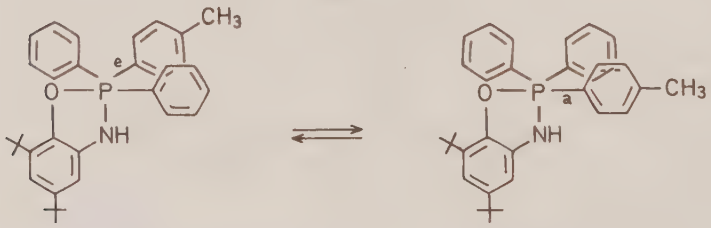
Da C', C" in nicht chiralen Medien identisch sind, reduziert sich das obige Gleichgewichtsschema zu

$$\underline{C} \rightleftharpoons \underline{D}$$

(Alkyl-equatorial) ⇌ (Alkyl-axial)

Aus der Tatsache, daß das Intensitätsverhältnis C/D sowie die Verschiebungsdifferenz $\Delta\nu$ der einzelnen Verbindungen bei gleicher Temperatur nicht konstant ist (s. Tab. 13), läßt sich die Eigenart der P-Alkylreste ableiten, in Lösung mit unterschiedlicher Tendenz axiale bzw. equatoriale Ligandenplätze in der TBP zu belegen. Der sterische Einfluß einer phosphorständigen Isopropylgruppe ist offenbar so groß, daß bei den Verbindungen 22 und 23 das Isomere D nicht mehr beobachtbar ist. Auch Betrachtungen an Molekülmodellen ergeben, daß die axiale Plazierung der Isopropylgruppe sterisch anspruchsvoller ist.

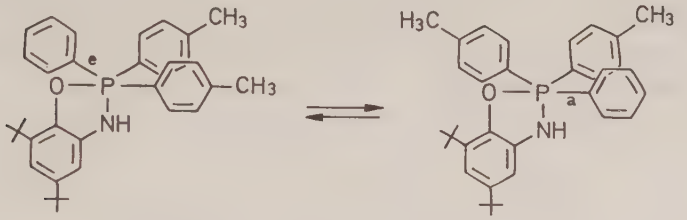
Selbst bei den Verbindungen 3 - 11, deren exocyclische P-Liganden alle aromatisch sind und sich nur durch Substituenten in ortho- und para-Stellung unterscheiden, lassen die ^{31}P-NMR-Spektren bei tiefer Temperatur das Permutationsgleichgewicht C$\rightleftharpoons$D erkennen, z.B. für 3.



3C ≡ 3C′ 3D

Dies zeigt, daß der Einfluß der Ligandensphäre auf die ^{31}P-chemische Verschiebung sehr empfindlich ist (s. Tab. 13). Gemäß den Holmes'schen Inkrementen, die keine Substituenteneinflüsse an aromatischen Liganden berücksichtigen, besitzen die Isomeren 3C und 3D die gleichen relativen Konformationsenergien. Die Zuordnung kann daher in erster Näherung aufgrund der verdoppelten statistischen Wahrscheinlichkeit des Isomeren "Tolyl equatorial" (3C) erfolgen. Tatsächlich erscheint im Spektrum von 3 bei -65°C (Abb. 20) die bei höherem Feld gelegene Resonanz C mit etwa doppelter Intensität

(C/D ≈ 2,5/1). Die obige Zuordnung wird auch wesentlich durch die Tatsache gestützt, daß sich bei der entsprechenden Ditolyl-phenylverbindung 10 (Abb. 20) die Verhältnisse umkehren, d.h. die intensivere Resonanz C nunmehr bei tieferem Feld erscheint. Allerdings besitzen 10C und 3D (beide mit axialem Tolylrest) einen um 0,16 ppm verschiedenen ^{31}P-Wert (Tab. 13), was wiederum den Einfluß der substituierten aromatischen Liganden bestätigt.



10C ≡ 10C' 10D

Gemäß des zweifach entarteten Grundzustands 10C ("Phenyl-equatorial") ist auch bei 10 das Populationsverhältnis der Isomeren um etwa den Faktor 2 verschieden (C/D ≈ 1,8/1).

Im Gegensatz dazu weist im o-Tolylderivat 5 das Intensitätsverhältnis C/D von 9:1 auf einen unterschiedlichen Energieinhalt der Isomeren hin. Hierfür sind sterische Faktoren verantwortlich zu machen, die zudem einen großen Einfluß auf die ^{31}P-chemische Verschiebung ausüben. Während der Frequenzabstand $\Delta\nu$ zwischen den Absorptionen der Permutationsisomeren von 3 und 10 ≈ 13 Hz beträgt, sind die beiden ^{31}P-Resonanzen im Tieftemperaturspektrum von 5 um ≈ 40 Hz getrennt. Anhand von Molekülmodellen läßt sich ableiten, daß ähnlich dem sperrigen Isopropylrest in 22 und 23, der sich wahrscheinlich in der equatorialen Lage der TBP plaziert, diese Position auch für die o-Tolylgruppe sterisch günstiger sein könnte. Danach kommt die intensivere Resonanz C dem Isomeren "o-Tolyl equatorial" zu.

Die unterschiedlichen Ergebnisse von 3 und 5 zeigen ein-

drucksvoll die Problematik, die Apicophilie von Liganden allein durch die relativen Elektronegativitätswerte festzulegen. Auf jeden Fall scheinen bei substituententragenden Liganden sterische Effekte eine entscheidende Rolle zu spielen, doch stehen bislang in der Literatur keine Daten zur Verfügung, die solche Einflüsse quantitativ abschätzen lassen.

Die Tatsache, daß auch die ^{31}P-(V)-Resonanz der am Phosphor gleichartig substituierten Verbindungen 1 und 30 temperaturabhängig ist und unterhalb -70°C in zwei Peaks mit $\Delta\nu$ 8 Hz aufspaltet (Abb. 22), läßt auf die Existenz eines Permutationsgleichgewichts schließen, das sich durch den Austausch der P-N- mit der P-O-Bindung auszeichnet.

R = Phenyl, Ethyl

Nach den Holmes'schen Inkrementen ist das Isomere mit equatorial gebundenem Sauerstoff um 6,1 kcal/mol energiereicher, doch könnte die Energiedifferenz durch sterische Einflüsse der zum Sauerstoff o-ständigen tert.-Butylgruppe vermindert sein. Allerdings sind diese Argumente allein nicht ausreichend, um die ungefähr gleiche Population sowie die vergleichsweise geringe ^{31}P-chemische Verschiebung der beteiligten Spezies zu verstehen.

Als Indizien dieses Gleichgewichts erfahren auch die Linien C und D der P-Monoalkylderivate unterhalb -70°C die gleiche Aufspaltung von 8 Hz (vgl. Abb. 21). Damit können tatsächlich alle der nach Schema 7 (S. 86) miteinander im Gleichgewicht stehenden Permutationsisomeren nachgewiesen werden.

2.3. Bestimmung thermodynamischer Größen

Durch intensitätsbezogene Auswertung der ^{31}P-NMR-Signale C und D konnten für 12 und 26 die Populationen P_C und P_D und damit die Gleichgewichtskonstante $K = P_C/P_D$ in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt werden. Die in Abb. 26 wiedergegebenen Ergebnisse zeigen eine eindeutige Abnahme der Population des Isomeren C bei Temperaturerniedrigung. Diese Tatsache steht scheinbar im Widerspruch zu den oben skizzierten Vorstellungen, die Form C als das thermodynamisch stabilste Permutationsisomere anzunehmen.

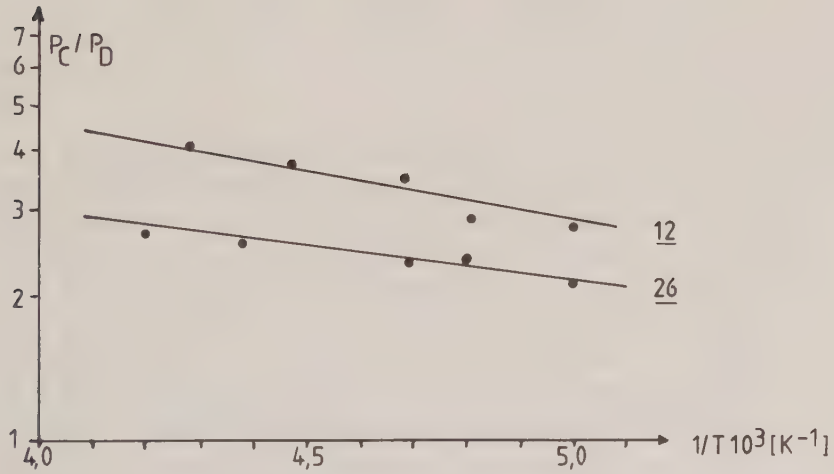


Abb. 24. Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten $K = P_C/P_D$ im logarithmischen Maßstab für die Isomerisierung D⇌C von 12 und 26.

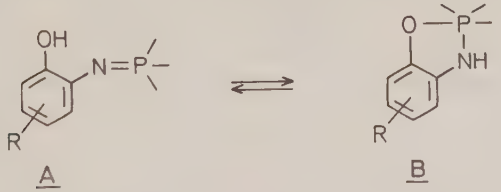
Eine quantitative Auswertung anhand der Beziehungen $\Delta G = -RT \ln K$ und $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ bzw. der van't Hoffschen Gleichung $d\ln K/d(1/T) = -\Delta H/R$ führt für 12 und 26 jedoch zu den thermodynamischen Parametern von $\Delta H_{D\rightarrow C} = +1{,}1$ kcal/mol bzw.

+0,65 kcal/mol und $\Delta S_{D \rightarrow C}$ = +7,6 Clausius bzw. +4,8 Clausius. Die Werte zeigen, daß in dem untersuchten Temperaturbereich in Lösung im wesentlichen die Entropieänderung für die Populationsverhältnisse ausschlaggebend ist.

X. (2-Hydroxyphenylimino)phosphoran-2,3-Dihydro-1,3,2λ^5-benzoxazaphosphol-Tautomerie

1. Methoden zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten

Wie die IR- und Kernresonanzspektren zeigen, liegen die meisten der (2-Hydroxyphenylimino)phosphorane A bzw. 2,3-Dihydrobenzoxazaphosphole B in Lösung als Tautomere A $\rightleftharpoons$ B vor.



A B

Die ^{31}P-NMR-Spektren dieser Verbindungen zeigen einheitlich beim Übergang zu tiefen Meßtemperaturen eine stetige Intensitätszunahme der für den pentakoordinierten Phosphor in B verantwortlichen Resonanzlinie B (δ_B = 50 ppm, vgl. Tab. 10). Das bei tiefem Feld gelegene Signal A (δ_A = +10 ppm), das der tetrakoordinierten Struktur A zugeordnet wird, verliert in gleichem Maße an Intensität (Abb. 25). Damit ist sichergestellt, daß sich bei tiefen Temperaturen das Gleichgewicht zugunsten des cyclischen Tautomeren B verlagert.

Analog sind auch in den ^{1}H-NMR-Spektren (s. S. 45), als Zeichen des bezüglich der NMR-Zeitskala langsamen Gleichgewichtes, die chemischen Verschiebungen der Protonen in A und B - besonders im aliphatischen Absorptionsbereich - deutlich differenziert. Anhand der Kenntnis der Gleichgewichtsverschiebung können aus der Temperaturabhängigkeit der ^{1}H-NMR-Spektren durch Verfolgung der Signalintensitäten z.B. die verschiedenen tert.-Butylresonanzen in 1 - 11 den beiden Tautomeren eindeutig zugeordnet werden (vgl. die ausführliche Diskussion der ^{1}H-NMR-Spektren S. 45).

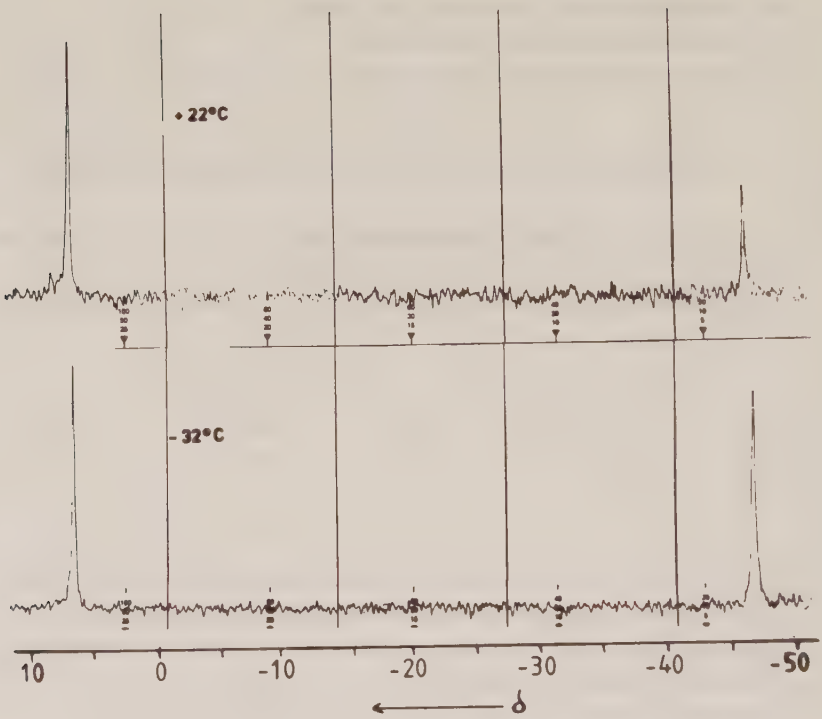


Abb. 25. Temperaturabhängigkeit der ^{31}P- ^{1}H -NMR-Spektren von 2 bei 36,43 MHz; Lösungsmittel D_6-Aceton

Wie Tab. 16 zeigt, stimmen die Gleichgewichtskonstanten K für die Verbindung 2, die durch Intensitätsvergleich der Phosphorsignale einerseits und der entsprechenden tert.-Butylsignale andererseits gewonnen werden, gut überein, so daß damit sichergestellt ist, daß die beiden unabhängigen Methoden das gleiche Phänomen erfassen.

Die Differenzen - hauptsächlich verursacht durch die Temperaturbestimmung (s. exp. Teil) - sind gering (< 5 %), so daß die mit den unterschiedlichen Methoden erzielten Meßer-

gebnisse miteinander verglichen bzw. untereinander ersetzt werden können. Es ist sichergestellt, daß das Verhältnis der Signalintensitäten unabhängig von der absoluten Konzentration ist[3], so daß verfälschende intermolekulare Wechselwirkungen ausgeschlossen werden können.

Tab. 16. Gleichgewichtskonstanten für 2 in D_6-Aceton bei verschiedenen Temperaturen

T(K)	^{31}P-NMR $K = \frac{PB}{PA}$ [a)]	^{1}H-NMR $K = \frac{PB}{PA}$ [a)]
292	0,43	0,44
276	0,59	0,57
259	0,73	0,69
239	1,10	1,05
223	1,52	1,48

a) Die Populationen P_B und P_A wurden durch Integration der den einzelnen Spezies entsprechenden ^{31}P- und ^{1}H-NMR-Signale (tert.-Butylgruppen) ermittelt; Integrationsmethoden siehe exp. Teil.

Bei den P-Alkylverbindungen errechnet sich die Population P_B aus der Summe der Intensitäten aller bei tiefer Temperatur auftretenden ^{31}P(V)-Signale.

2. Thermodynamische Parameter sowie Diskussion der Temperatur- und Substituentenabhängigkeit des Tautomeriegleichgewichts

Die Gleichgewichtskonstante wurde durch

$$K = \frac{P_B}{P_A} = \frac{[\text{Benzoxazaphosphol B}]}{[\text{Iminophosphoran A}]}$$

definiert. Sie ist über die Gleichung

$$\Delta G = -R\ T\ \ln K$$

mit der Änderung der freien Enthalpie ΔG, welche die Lage des Tautomeriegleichgewichts bestimmt, verknüpft.

Die Enthalpaie ΔH konnte nach der van't Hoffschen Beziehung durch Auftragen von lnK gegen 1/T ermittelt werden (s. Abb. 26). Die guten Korrelationskoeffizienten (Tab. 17), sowie die geringen Standardabweichungen zeigen, daß ΔH im betrachteten Temperaturbereich als konstant angesehen werden kann. ΔS wurde nach der Gibbs-Helmholtz'schen Gleichung $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ berechnet (Tab. 17).

Die thermodynamischen Größen lassen sich mit hinreichender Genauigkeit bei vertretbarem Zeitaufwand nur dann experimentell ermitteln, wenn einerseits die Löslichkeit gut ist und andererseits der Betrag von K in dem zur Verfügung stehenden Temperaturbereich in der Größenordnung von 1 liegt. Die unter anderem unter diesem Gesichtspunkt für einige ausgewählte Verbindungen bestimmten thermodynamischen Parameter sind in Tab. 17 aufgeführt. Für die Diskussion der Substituenten- und Lösungsmittelabhängigkeit bzw. zum Vergleich mit früheren Ergebnissen kann auch der in den Tabellen 8 und 10 (S. 63, 63) aufgenommene Cyclisierungsgrad $P_B/P_A + P_B$ herangezogen werden.

Für alle Verbindungen ist die Tautomerisierung A→B exotherm (negatives ΔH). Die Lage des Gleichgewichtes hängt wesentlich von den Substituenten am N-Phenylring und von den phosphorständigen Resten R^3, R^4, R^5 ab. Diese Substituen-

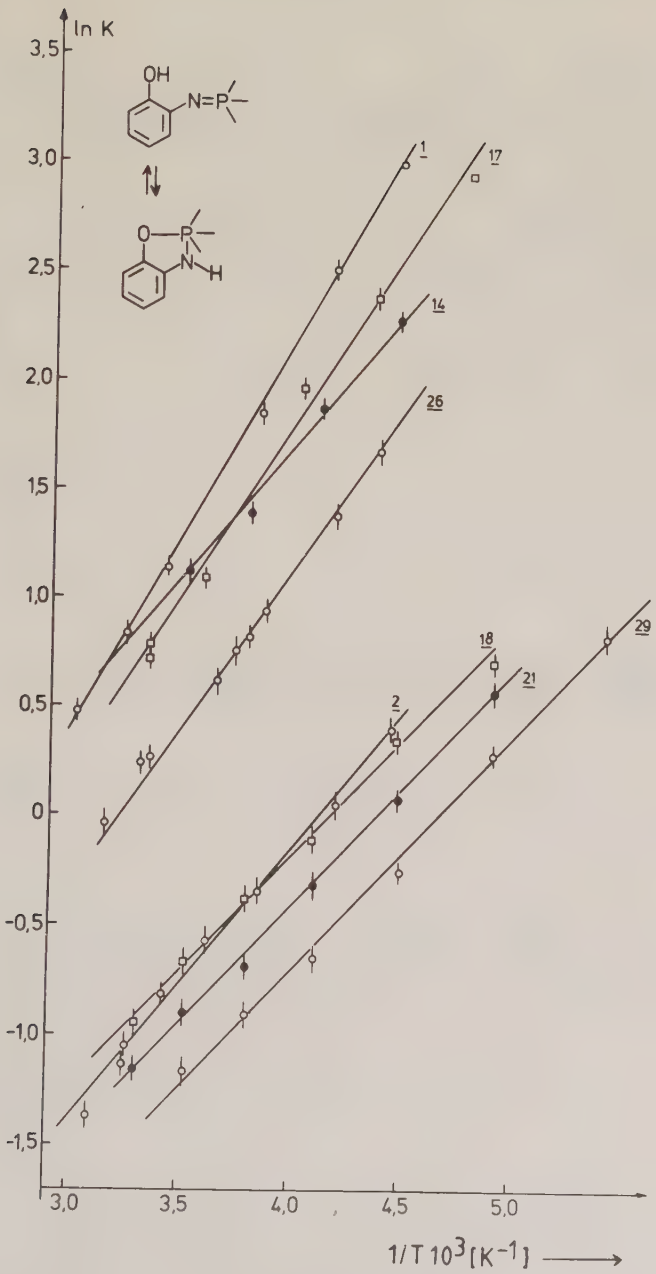
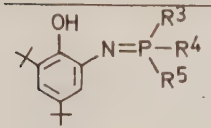
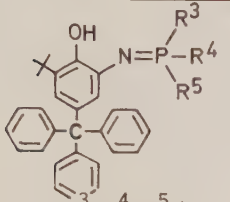


Abb. 26. Ermittlung von ΔH aus der Abhängigkeit von lnK von der reziproken Temperatur

Tab. 17. Gleichgewichtskonstanten und thermodynamische Parameter[a] einiger ausgewählter Verbindungen

	Verb.	T(°C)	K	ΔG (kcal/mol)	ΔS (Clausius)	ΔH (Kcal/mol)	r
	1	25	1,75	-0,60	-9,8	-3,51	0,9994
		0	4,74	-0,85	-9,7		
		-50	19,72	-1,32	-9,8		
	17	25	2,21	-0,47	-8,9	-3,13	0,9975
1 R^3=R^4=R^5=Ph		0	3,50	-0,68	-9,0		
		-50	12,78	-1,14	-8,9		
17 R^3=R^4=Ph; R^5=Et	26	25	1,21	-0,11	-8,8	-2,70	
		0	1,85	-0,34	-8,9		
26 R^3=R^4-pH; R^5=Bz		-50	6,42	-0,80	-8,6		
	2	25	0,41	0,53	-9,7	-2,36	0,9978
		0	0,60	0,28	-9,7		
		-50	1,57	-0,20	-9,7		
	14	25	2,49	-0,54	-6,3	-2,41	0,9964
		0	3,62	-0,70	-6,3		
		-50	9,82	-1,02	-6,2		
	18	25	0,42	0,51	-8,4	-2,01	0,9977
2 R^3=R^4=R^5=Ph		0	0,58	0,30	-8,4		
		-50	1,42	-0,16	-8,3		
14 R^3=R^4=Ph; R^5=Me	21	25	0,31	0,69	-9,5	-2,15	0,9993
18 R^3=R^4=Ph; R^5=Et		0	0,45	0,44	-9,5		
		-50	1,08	-0,04	-9,5		
21 R^3=R^3=Ph; R^5=n-Prop	29	25	0,25	0,83	-9,7	-2,06	0,9983
		0	0,34	0,58	-9,7		
29 R^3=Ph; R^4=R^5=Et		-50	0,76	0,12	-9,8		

[a] Damit die Werte bei einheitlichen Temperaturen verglichen werden können, wurde K bzw. lnk gegebenenfalls durch Interpolation mit Hilfe der Regressionsgeraden in Abb. 26 bestimmt.

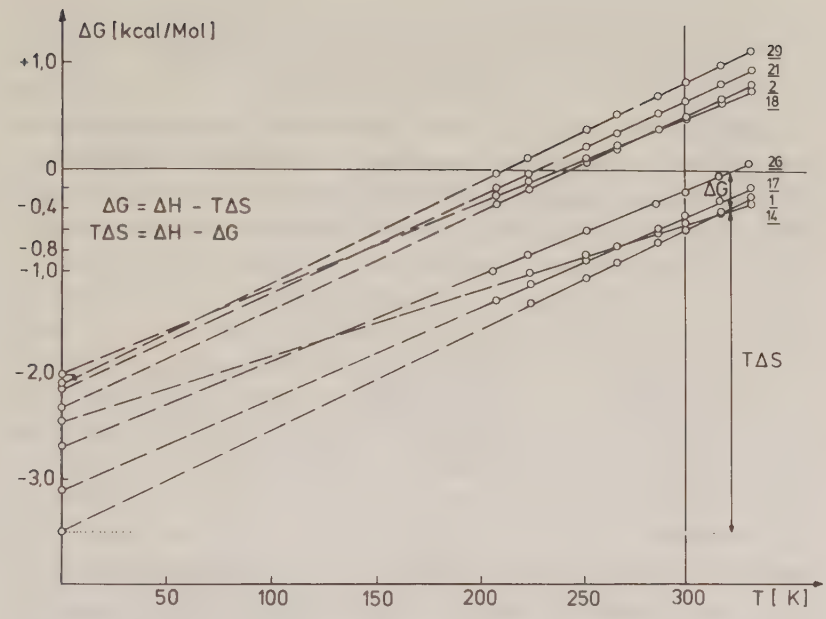


Abb. 27. Darstellung der freien Reaktionsenthalpie in Abhängigkeit von der Temperatur

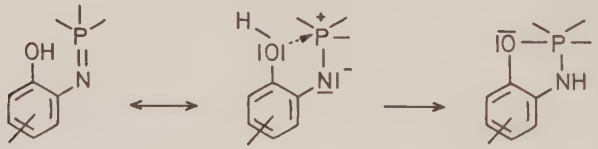
tenabhängigkeit läßt sich einfach mit Hilfe der Abb. 27 verstehen. Hier ist ΔG linear gegen die Temperatur aufgetragen. Somit ist für kleine Temperaturen ΔG ΔH. Die Steigung der Geraden entspricht der Reaktionsentropie. Sie ist für alle untersuchten Verbindungen mit Ausnahme von 14 in erster Näherung gleich. Hinsichtlich der Reaktionsenthalpie lassen sich die Verbindungen deutlich in zwei Gruppen unterscheiden:

1. Solche mit Triphenylmethyl-Substituenten in para-Stellung zum Sauerstoffatom, die kleinere Beträge aufweisen und bei denen das Gleichgewicht bei Raumtemperatur auf der Seite des Iminophosphorans liegt.

2. Verbindungen mit einer tert.-Butylgruppe in para-Stellung

zum Sauerstoff, die einen größeren Betrag für ΔH zeigen und bei denen das Gleichgewicht bei Raumtemperatur mehr auf der Benzoxazaphosphol-Seite liegt.

Als Mechanismus für die Cyclisierungsreaktion kann angenommen werden, daß der Sauerstoff mit einem freien Elektronenpaar zunächst den in Iminophosphoranen positivierten Phosphor angreift und daß schließlich durch Wanderung des Protons vom O zum N der Heterocyclus gebildet wird.



Wenn diese Vorstellungen richtig sind, so sollten einerseits Substituenten, die die Elektronendichte am Sauerstoff erhöhen und andererseits solche, die die Elektronendichte am Phosphor herabsetzen, den Betrag der Reaktionsenthalpie vergrößern und damit das Gleichgewicht zugunsten der Benzoxazaphosphol-Struktur verlagern, vorausgesetzt, daß die Reaktionsentropien vergleichbar sind. Die Interpretation erklärt die oben aufgefundenen Gruppen durch die elektronischen Eigenschaften der verwendeten Substituenten in para-Stellung zum Sauerstoff und befindet sich auch mit früheren Ergebnissen[3] in guter Übereinstimmung. Unter Verwendung weiteren Datenmaterials[46] ergibt sich für die Substituenten in para-Stellung zum Sauerstoff folgende Reihe abnehmender Cyclisierung: $C(CH_3)_3 > HC(C_6H_5)_2 > C(C_6H_5)_3 > C_6H_5$

Einen Sonderfall stellt offenbar die Verbindung 14 dar, weil sie hinsichtlich der Enthalpie aufgrund des Triphenylmethyl-Substituenten zu der erstgenannten Gruppe gehört, während sie bezüglich der freien Reaktionsenthalpie bei Raumtemperatur sich so verhält, als würde sie eine tert.-Butylgruppe in para-Stellung tragen. Der Grund dafür ist offensichtlich die kleinere Steigung, also die im Vergleich

zu allen untersuchten Verbindungen geringere Entropie-Änderung, die mit dem Übergang von der Iminophosphoran-Struktur zum 2,3-Dihydro-benzoxazaphosphol-System verbunden ist. Der Verlust der Rotationsmöglichkeit um die C-N-Bindung beim Übergang von der offenen Form zum Cyclus tritt beim angenommenen Modell in allen untersuchten Fällen auf und kann somit nicht für die geringere Steigung verantwortlich sein. Vermutlich ist die Ursache dafür in sterischen Verhältnissen beim Übergang vom tetra- zum pentakoordinierten Phosphor zu suchen. Eine Stütze hierfür läßt sich bei Betrachtung der chemischen Verschiebungen des Phosphoratoms finden. So zeigen die P-Methyl-P,P-diphenyl-Verbindungen 12 bis 14 eindeutig die größten δ_B-Werte, die beim Übergang zu den sterisch anspruchsvolleren P-Ethyl-P,P-diphenyl-Verbindungen 17 und 18 abnehmen (vgl. Tab. 10). Für die Bedeutung von sterischen Einflüssen spricht auch der Vergleich der verschiedenen mono- und dialkylierten Iminophosphorane. Die Ethylverbindung 18 zeigt deutlich kleinere Entropiewerte als 2, während die P,P-Diphenyl-P-n-propyl-Verbindung 21 sich hinsichtlich der Reaktionsentropie praktisch wie 2 verhält. Schließlich wird bei Anwesenheit eines sekundären Alkylrestes in 23 bei Raumtemperatur nur noch das Tieffeldsignal beobachtet, so daß hier der Ringschluß nicht mehr stattfinden kann. Bei der Diethyl-Verbindung 29 sind offenbar die sterischen Verhältnisse recht ähnlich wie bei 2. Auch das Verhalten der Monomethyl-Verbindung 12 bzw. 13 der tert.-Butylreihe läßt sich ohne weiteres verstehen. Aufgrund der oben ermittelten Daten wird diese Verbindung eine relativ große Reaktionsenthalpie besitzen, während die Entropieänderung sehr klein ist. Demzufolge ist ΔG bei Raumtemperatur stark negativ zu erwarten und tatsächlich wird ^{31}P-NMR-spektroskopisch ein Cyclisierungsgrad von nahezu 1 bei Raumtemperatur aufgefunden. Diese Cyclisierungstendenz wird durch Einführung einer zweiten P-Methylgruppe weiter erhöht. So liegt auch die P,P-Dimethyl-P-phenyl-Verbindung 28 mit dem für die Cyclisierung eigentlich ungünstigeren Triphenylmethyl-Substituenten am N-Phenylring bei Raumtemperatur in Aceton ausschließlich als Benzoxazaphosphol vor.

Solventien wie Benzol und Toluol die Benzoxazaphosphol-Struktur begünstigen. In Essigester und Aceton werden Werte gefunden, die nicht wesentlich von den in Kohlenwasserstoffen ermittelten Beträgen abweichen.

Demgegenüber sinkt in Chlormethan, Dichlormethan und Nitrobenzol der Cyclisierungsgrad deutlich ab, wobei gleichzeitig eine merkliche Verschiebung von δ_A zu kleinerem Feld beobachtet wird. Zur genaueren Untersuchung dieser Verhältnisse wurden für Verbindung 2 die thermodynamischen Parameter zusätzlich in Pyridin und Chloroform ermittelt. In Pyridin wird eine Vergrößerung der Reaktionsenthalpie bei praktisch gleicher Reaktionsentropie gefunden. Das bedeutet offenbar, daß lediglich der Energieunterschied der beiden Tautomeren vergrößert wird, wobei nicht entschieden werden kann, ob das auf eine Stabilisierung von B, auf eine Destabilisierung von A oder beides zurückzuführen ist. Demgegenüber ergeben die Untersuchungen in Chloroform eine sehr starke Abnahme der Beträge für die Reaktionsenthalpie und die Reaktionsentropie (vgl. Tab. 19).

Tab. 19. Thermodynamische Parameter für die Verbindung 2 in verschiedenen Lösungsmitteln

Temperatur (°C)	K	lnK	ΔG (kcal/mol)	ΔS (Clausius)	ΔH (kcal/mol)
D_6 Aceton					
25	0,41	-0,891	0,53	-9,7	-2,36
0	0,60	-0,510	0,28	-9,7	
-50	1,57	0,451	-0,20	-9,7	
D_5 Pyridin					
25	1,23	0,207	-0,13	-9,6	-3,00
0	1,96	0,673	-0,37	-9,6	
-50	6,61	1,888	-0,84	-9,7	
$CDCl_3$					
25	0,17	-1,771	1,06	-6,3	-0,81
0	0,20	-1,609	0,88	-6,2	
-50	0,27	-1,309	0,59	-6,3	

Das bedeutet eine wesentliche Verringerung des Energieunterschiedes zwischen den beiden Tautomeren und eine deutlich geringere Entropieabnahme beim Übergang von der offenen Form A in das cyclische Tautomere B. Beide Beobachtungen in Verbindung mit der Verschiebung von δ_A zu kleinerem Feld lassen sich einheitlich so interpretieren, daß Chloroform mit der basischen Iminophosphorangruppe eine spezifische Wechselwirkung eingeht, während das Benzoxazaphosphol praktisch vom Lösungsmittel nicht beeinflußt wird. Diese Auffassung wird durch die Untersuchung von (3,5-Di-tert.-butyl-2-methoxyphenylimino)triphenylphosphoran, also den O-Methylether von 1, bestätigt. In Benzol wird eine Absorption bei δ = +1,0 gefunden, während in Chloroform das Signal des tetrakoordinierten Phosphors bei δ = 2,34 liegt.

XI. ESR-Untersuchungen

Durch Behandlung mit PbO_2 können (2-Hydroxyphenylimino) phosphorane in Lösung in Phenoxyle übergeführt werden.[15]

Die ESR-Spektren dieser paramagnetischen Oxidationsprodukte sind durch eine komplizierte Hyperfeinstruktur (HFS) gekennzeichnet. Neben der magnetischen Wechselwirkung des Elektrons mit den Protonen des Aroxylringes bzw. seiner Substituenten beobachtet man Kopplungen mit einem I=1 Kern (Stickstoff) sowie einem I=1/2 Teilchen, welches - wie ergänzende Endor-Untersuchungen[9,15] zeigten - eindeutig die Beteiligung des Phosphors an der HFS belegt. Daneben findet man auch Kopplungen des freien Elektrons mit den phosphorständigen Alkylprotonen, nicht aber mit den Ringprotonen aromatischer P-Substituenten.

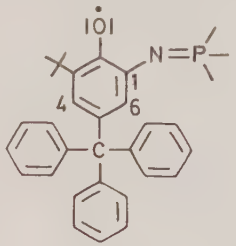
Die ESR-Parameter der hier vermessenen Phenoxyle sind in Tab. 20 zusammengestellt. Die Daten liegen im Bereich der in früheren Arbeiten[15,16] erhaltenen Ergebnisse, sodaß sich eine weitere Diskussion erübrigt.

Hervorzuheben ist die an der P-^{13}Methyl-Verbindung 15a erstmals aufgefundene Kopplung des freien Elektrons mit dem ^{13}C-Kern der phosphorständigen Methylgruppe.

Die Kopplung wurde zu 6,3 G vermessen und ist innerhalb der Auswertegenauigkeit temperaturunabhängig. Der große Wert der registrierten Kopplung könnte mit einer Frage zur Existenz einer Spindichte am Phosphor verbunden werden.

Tab. 20. Kopplungsparameter (G) und g-Faktoren der Iminophosphoran Radikale

Radikal	a_P	a_N	a_{H_4}	a_{H_6}	$a_{H(P\text{-Alkyl})}$	g-Faktor
4a	7,60	2,40	1,45	0,57		2,00408
6a	7,80	2,50	1,45	0,53		2,00406
11a	7,65	2,45	1,45	0,57		2,00410
15a[a)]	8,20	2,50	1,60	0,80	0,37	2,00407
21a	8,30	2,38	1,60	b)	b)	2,00406
23a	8,25	2,50	1,70	b)	b)	2,00408
27a	7,80	2,41	1,63 oder 1,23	0,54 oder 0,305	1,63 oder 1,23 0,305 oder 0,54	2,00403
33a	8,3	2,7	b)	b)	b)	2,00402



a) $a_{^{13}C}$ = 6,3 G

b) Zuordnung nicht möglich

Ebenfalls interessant erscheinen die ESR-Parameter der P-Benzylverbindung 27a, deren Spektrum Abb. 28 zeigt.

Das Spektrum läßt sich nur deuten, wie auch die ebenfalls abgebildete Simulation bestätigt, wenn für die beiden Benzylprotonen eine unterschiedliche Kopplung angenommen wird. Diese Inäquivalenz der Methylenprotonen könnte mit den auf S. 60 erwähnten Phänomenen im ^{1}H-NMR-Spektrum dieser Verbindung in Zusammenhang gebracht werden. Auf weitere ESR-Untersuchungen, die zur Deutung dieser experimentellen Daten führen könnten, mußte im Rahmen dieser Arbeit verzichtet werden.

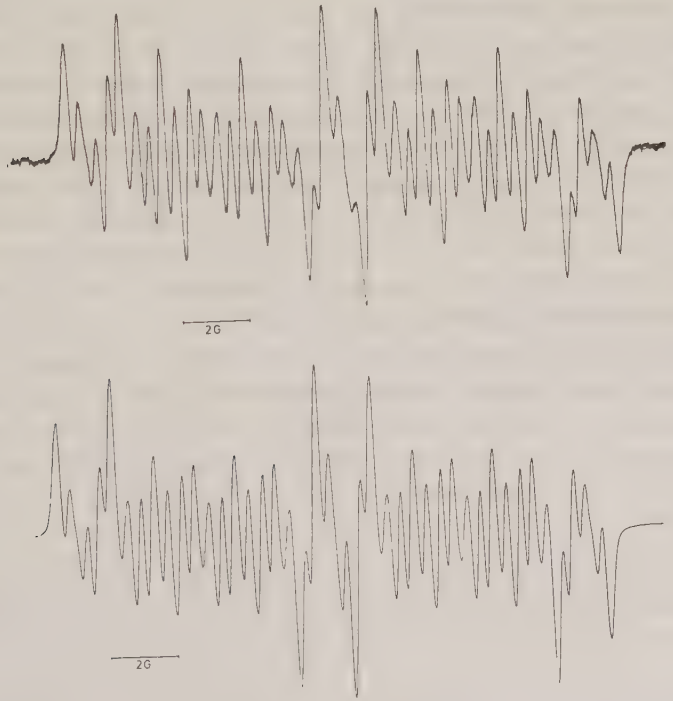


Abb. 28. ESR-Spektrum des 3-tert.-Butyl-2-oxyl-5-(triphenylmethyl)-phenylimino benzyldiphenylphosphorans 27a in Toluol (oben experimentell, unten simuliert).

XII. ZUSAMMENFASSUNG

An einer Vielzahl synthetisierter 2,3-Dihydro-1,3,2λ^5-benzoxazaphosphole wurden bei NMR-spektroskopischen Untersuchungen Permutationsisomere aufgefunden. Die Isomeren liegen in einem dynamischen Gleichgewicht vor und gehen im Sinne eines regulären Prozesses, d.h. durch Ligandenaustausch im trigonal-bipyramidalen Gerüst (TBP) des pentakoordinierten Phosphors ineinander über. Als vorteilhafte Methode zur Beobachtung dieser Phänomene eignete sich die ^{31}P-NMR-Spektroskopie, da hier als Meßsonde der direkt im Reaktionszentrum stehende Kern zur Verfügung steht. Der Einfluß der Ligandensphäre auf die ^{31}P-chemische Verschiebung erwies sich als sehr empfindlich, sodaß gegebenenfalls die Isomeren bei tiefer Temperatur, d.h. bei langsamer Permutationsisomerisierung, magnetisch unterschieden werden konnten. Die dynamischen Phänomene sind auch in den ^{13}C-NMR-Spektren zu beobachten und führen bei den im Gleichgewicht befindlichen Permutationsisomeren zu verschiedenen Resonanzen der unmittelbar am Austausch beteiligten ^{13}C-Kerne.

In den monocyclischen Phosphoranen belegen die Phosphorliganden O und N des 5-gliedrigen Benzoxaza-Ringes eine axial-equatoriale Position, während sich die exocyclischen P-C-Liganden auf die verbleibenden, d.h. einen axialen und zwei equatoriale Plätze verteilen bzw. in Lösung ihre Positionen wechseln.

Eine Röntgenstrukturanalyse ergab, daß sich die Liganden entsprechend ihrer Apicophilie anordnen. Sind die P-C-Liganden ungleich, z.B. Phenyl, Phenyl, n-Alkyl oder Phenyl, Phenyl, Tolyl, so lassen sich bei ^{31}P-NMR-Tieftemperaturmessungen unterhalb eines typischen Koaleszenzgebietes zwei deutlich getrennte ^{31}P-Resonanzen unterschiedlicher Intensität registrieren, die Isomeren mit equatorial bzw. axial gebundenem n-Alkyl bzw. Tolylrest entsprechen.

Die Zuordnung gelang eindeutig mit Hilfe der ^{31}P-^{13}C-Kopp-

lungen, die an Benzoxazaphospholen mit ^{13}C-markierter P-Methylgruppe vermessen werden konnten. Entsprechend dem höheren s-Charakter equatorialer Bindungen wurde für das Isomere "CH_3 equatorial" bei -65°C ein J_{PC}-Wert von 116 Hz registriert, während die kleinere Kopplung J_{PC} = 43 Hz dem Isomeren "CH_3 axial" zukommt.

Bei einem als Modellsubstanz synthetisierten spirocyclischen 2,3 Dihydro-benzoxazaphosphol mit zweizähnigen Biphenylylen-Liganden verbleibt die P-CH_3-Gruppe ausschließlich in der equatorialen Position, sodaß keine Permutationsisomeren aufgefunden werden. Die Kopplung des Phosphors mit dem ^{13}C-Kern der equatorialen Methylgruppe beträgt 112 Hz und ist damit ein direkter Beweis der vorstehend getroffenen Zuordnungen.

Bei P-Aryl-Verbindungen mit para-Substituenten war die Zuordnung der in den ^{31}P-NMR-Spektren gefundenen Isomeren nach Intensitätskriterien möglich. Es konnte gezeigt werden, daß für die Bewertung der Apicophilie von Liganden sterische Einflüsse von Bedeutung sind.

Durch ^{31}P- und ^{1}H-NMR-Untersuchungen wurde das temperatur- und lösungsmittelabhängige Tautomeriegleichgewicht zwischen dem cyclischen 2,3-Dihydro-benzoxazaphosphol und dem offenen 2-Hydroxy-phenylimino-phosphoran quantitativ untersucht. Die thermodynamischen Parameter wurden ermittelt und Substituenteneinflüsse diskutiert.

Die IR-Spektren setzen sich additiv aus den Einzelspektren der Tautomeren zusammen und sind daher sehr kompliziert. Durch systematische Analyse konnten die charakteristischen Absorptionen erkannt und zugeordnet werden.

Die massenspektroskopischen Befunde bei den spirocyclischen 2-Phenyl-2,2-(2,2'-biphenylylen)-2,3-dihydro-1,3,2λ^5-benzoxazaphospholen deuten auf eine irreversible thermisch induzierte Phosphoran-Phosphin-Umlagerung hin.

XIII. EXPERIMENTELLER TEIL

1. Allgemeines

Für sämtliche Arbeiten mit Phosphanen sowie den Umsetzungen mit metallorganischen Verbindungen wurden die Lösungsmittel nach den üblichen Methoden[106] gereinigt und getrocknet und zusätzlich mit Stickstoff gesättigt. Die Reaktionen wurden unter Stickstoff, der mit Hilfe eines BASF-Katalysators gereinigt wurde, durchgeführt. Die angegebenen Schmelzpunkte wurden mit einer Schmelzpunktsapparatur nach Dr. Tottoli bestimmt. Die Werte sind unkorrigiert.

Die ermittelten Ausbeuten beziehen sich - wenn nicht anders angegeben - auf die gereinigten Substanzen.

2. Elementaranalyse[+]

Im mikroanalytischen Laboratorium des Chemischen Instituts der Universität Tübingen wurden die C-, H- und N-Analysen, im mikroanalytischen Laboratorium I. Beetz, Kronach, die P-Analysen durchgeführt.

[+]) Für die Durchführung der Elementaranalyse danke ich Herrn H.J. Wurmstich

3. Spektroskopische Untersuchungen

3.1. Aufnahme der Spektren[+)]

Massenspektren

MAT-711 A der Fa. Varian
(direkter Einlaß, Ionisierungsenergie 70 eV).

IR-Spektren

Die IR-Spektren wurden als KBr-Preßlinge, als Film oder in CCl_4 mit einem Perkin-Elmer-Spektralphotometer (Modell 221) und einem Beckman IR-Spektrometer 8 aufgenommen.

ESR-Spektren

Varian-Gerät E 12 mit Dateneinheit S 122 und Temperaturregeleinheit V 4540.

NMR-Spektren

Varian EM 360 bei 60 MHz-CW-Betrieb. Bruker WH 90 und Bruker HFX 90-Multikernspektrometer bei 90 MHz-PFT-Betrieb für ^{1}H, 36,43 MHz-PFT-Betrieb für ^{31}P und 22,63 MHz-PFT-Betrieb für ^{13}C.
Bruker WP 80 bei 80 MHz-PFT-Betrieb für ^{1}H und 20,12 MHz-PFT-Betrieb für ^{13}C.

[+)] Für die Aufnahme von Spektren danke ich den Herren Müller und Bartholomä (MS), Frl. Förstel (IR), Herrn P. Schuler (ESR) und den Herren K.B. Ulmschneider, B. Meyer, A. Burmester, J. Haug, W. Fuchs, D. Hübner (NMR).

3.2. Durchführung der ESR-Messungen

Zur Darstellung der Phenoxylradikale wurden die diamagnetischen (2-Hydroxy-phenylimino)phosphorane direkt im ESR-Röhrchen gelöst (Lösungsmittel Benzol, Toluol, n-Pentan) und mittels Zugabe von wenig PbO_2 oxidiert. Danach wurde die Probe mit gereinigtem Stickstoff gespült und die Radikalkonzentration optimiert. Die ESR-Spektren wurden gewöhnlich mit einer Magnetfeldmodulation von 100 kHz aufgenommen. Die g-Faktoren wurden durch Relativmessungen unter Verwendung eines Doppelhohlraumresonators und des 4-tert.-Butoxy-2,6-di-tert.-butylphenoxyls (g = 2,004627 in Benzol) als Standard[107] ermittelt.

3.3. Durchführung der NMR-Messungen

Die ^{1}H-NMR- und ^{13}C-NMR-Messungen wurden i.a. mit TMS als internem Standard durchgeführt. Bei den ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Messungen ohne Standard wurden die ppm-Werte auf das jeweilige Lösungsmittel bezogen und anhand der chemischen Verschiebung des Lösungsmittels auf TMS umgerechnet. Für die ^{31}P-NMR-Untersuchungen wurden Orthophosphorsäure (H_3PO_4 in D_2O) für Hochtemperaturmessungen und Trimethylphosphat (TMP in Aceton d_6) für Tieftemperaturmessungen als externe Bezugsgrößen verwendet. Bei den ^{1}H-NMR-Temperaturmessungen wurde die Temperatur mittels einer ins Probenröhrchen eingebrachten Methanol-[108] ($T < 40^oC$) bzw. Ethylenglycolkapillare[109] ($T > 40^oC$) bestimmt. Die Fehlergrenze beträgt $\pm 2^oC$. Zur Temperaturkontrolle in den ^{31}P-NMR-Spektren diente das Bruker Temperiergerät B-ST 100/700. Ein inneres Thermometer stand nicht zur Verfügung, sodaß der Fehler mit $\pm 5^oC$ anzugeben ist. Zusätzlich wurde die Temperatur am Probenort mit einem elektronischen Meßfühler kontrolliert.

Die flächenbezogene Auswertung von NMR-Spektren erfolgte aus den gespreizten Spektren mit Hilfe eines Kompensations-

Polarplanimeters der Fa. Ott. Im Bereich K = 1 waren die so ermittelten Werte mit den durch die maschineninterne Integration bzw. den durch die Dreiecksmethode erhaltenen Ergebnissen innerhalb einer Fehlergrenze von 3 % identisch.

4. Darstellung der Ausgangsverbindungen

Nicht ausführlich beschriebene Verbindungen wurden käuflich erworben. Nach Vorschriften im Organikum[106] wurden dargestellt: tert.-Butylbenzol, 4-Brom-tert.-butylbenzol, 4-Bromanisol, 1,4-Dibrombutan, 1,5-Dibrompentan und Triphenylcarbinol.

4.1. Darstellung der tertiären Phosphane

In Tab. 21 sind die nach verschiedenen Methoden dargestellten tertiären Phosphane zusammengestellt.

4.1.1. Triarylphosphane

Die gemischt tertiären Triarylphosphane wurden vorzugsweise durch Umsetzung von Diphenylchlorphosphan und Phenyldichlorphosphan mit Arylgrignard dargestellt.

a) $(Ph)_2PCl + R\text{-}MgHal \longrightarrow (Ph)_2PR + MgHal_2$

b) $PhPCl_2 + 2\ R\text{-}MgHal \longrightarrow PhP(R)_2 + 2\ MgHal_2$

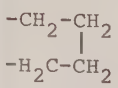
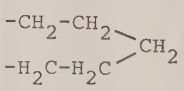
(R = Aryl)

Phosphan 5 wurde einmal aus Di-p-tolylchlorphosphan und Phenylmagnesiumbromid gemäß a) und einmal aus Dichlorphenylphosphan und p-Tolylmagnesiumbromid gemäß b) synthetisiert. Die Ausbeuten nach a) sind höher. Der Mischschmelzpunkt der Produkte war ohne Depression.

Tab. 21. Übersicht der dargestellten tertiären Phosphane $P(R^1)(R^2)(R^3)$

Nr.	R^1	R^2	R^3	Ausb. %	Schmp. °C (LM) Sdp. °C	Lit.
1	C_6H_5	C_6H_5	$4\text{-}CH_3\text{-}C_6H_4$	66	67-68 (MeOH)	110, 111
2	C_6H_5	C_6H_5	$2\text{-}CH_3\text{-}C_6H_4$	70	82 (etOH)	112
3	C_6H_5	C_6H_5	$4\text{-}OCH_3\text{-}C_6H_4$	59	77-78 (MeOH)	111
4	C_6H_5	C_6H_5	$4\text{-}C(CH_3)_3\text{-}C_6H_4$	60	98 (EtOH)	
5	C_6H_5	$4\text{-}CH_3\text{-}C_6H_4$	$4\text{-}CH_3\text{-}C_6H_4$	83 bzw. 44	53 (EtOH)	113, 114
6	C_6H_5	C_6H_5	CH_3	60	$Sdp._{0,08}$ 89-91	115
7	C_6H_5	C_6H_5	$^{13}CH_3$	82	$Sdp._{0,05}$ 80-81	
8	C_6H_5	C_6H_5	C_2H_5	64	$Sdp._{0,1}$ 82-84	116
9	C_6H_5	C_6H_5	$n\text{-}C_3H_7$	68	$Sdp._{1}$ 138	116
10	C_6H_5	C_6H_5	$n\text{-}C_4H_9$	55	$Sdp._{0,3}$ 117-120	117
11	C_6H_5	C_6H_5	$i\text{-}C_3H_7$	22	$Sdp._{0,5}$ 145-147	117
12	C_6H_5	C_6H_5	$CH_2\text{-}C_6H_5$	76	$Sdp._{0,15}$ 146-148 Schmp. 141-142 (MeOH)	118
13	C_6H_5	CH_3	CH_3	45	$Sdp._{11}$ 80-82	115

Tab. 21 Fortsetzung

Nr.	R^1	R^2	R^3	Ausb. %	Schmp. °C (LM) Sdp. °C	Lit.
14	C_6H_5	C_2H_5	C_2H_5	62	$Sdp._{11}$ 97-99	115, 119
15	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5	75	$Sdp._{760}$ 125-128	120
16	C_6H_5			28	$Sdp._{11}$ 124-125	121
17	C_6H_5			43	$Sdp._{11}$ 132-133	122
18	C_6H_5			71	92-94 (MeoH)	123
19	CH_3			55		124

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zu einer Grignardlösung aus 5,1 g (0,21 g-Atome) Magnesium und 0,2 Mol Arylbromid in 150 ml wasserfreiem TMF werden bei -10°C unter N_2 0,18 Mol Chlordiarylphosphan bzw. 0,09 Mol Dichlorarylphosphan in 60 ml bzw. 30 ml TMF tropfenweise zugegeben. Danach wird 60 min unter Rückfluß erhitzt und anschließend mit 5 % HCl bei 0°C hydrolysiert. Die THF-Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase mit 150 ml Ether gewaschen. Die vereinigten Etherphasen werden mit Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der feste Rückstand (evtl. auch ein zähes Öl) aus Methanol oder Ethanol umkristallisiert.
Schmelzpunkte und Ausbeuten sind in Tab. 21 zusammengestellt.

Analytische Daten für Phosphan 4:
Schmelzpunkt 98°C

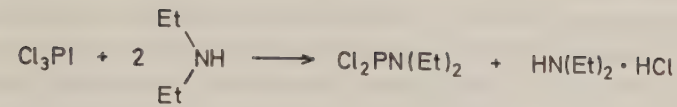
$C_{22}H_{23}P$ (318,4) Ber. C 82,99 % H 7,28 %
Gef. C 83,06 % H 7,59 %

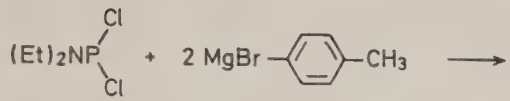
Massenspektrum m/e = 318 (M^+)

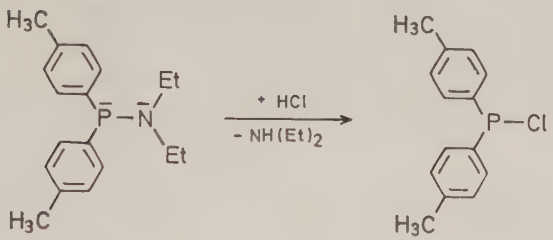
^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ = 1,28 ppm, s, $C(CH_3)_3$, (9H)
δ = 7,1 - 7,4 ppm, m, (14 arom. H)

IR (KBr, cm^{-1}): 3050 m, 2940 ss, 2860 m, 1595 w, 1585 w, 1495 s, 1475 s, 1432 ss, 1390 s, 1363 m, 1310 m, 1268 m, 1085 s, 1025 m, 1017 m, 842 m, 827 ss, 750 ss, 745 ss, 739 ss, 696 ss.

Di-p-tolylchlorphosphan, das Ausgangsprodukt für Phosphan 5, wurde in 2 Stufen gemäß folgendem Reaktionsschema synthetisiert.







N,N Diäthylaminodichlorphosphan[125]

In einem 500 ml Dreihalskolben, versehen mit KPG-Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter legt man unter N_2 55 g (0,4 Mol) PCl_3 vor und versetzt im Eis/Kochsalz-Kältebad unter kräftigem Rühren tropfenweise mit 50 g (0,68 Mol) Diäthylamin. Danach werden langsam 150 ml absol. Äther zugefügt und das Reaktionsgemsich 1 - 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abfiltrieren des $(Et)_2NH$-HCl wird das Filtrat eingeengt und der Rückstand im Vakuum destilliert.

Sdp. 71 - 73°C / 11 Torr. Ausb. 45 g (64,8 %)

Di-p-tolylchlorphosphan[126]

Das aus 14 g (0,58 g-Atome) Magnesium und 85,4 g (0,5 Mol) p-Bromtoluol bereitete Grignardreagens in 400 ml TMF wird bei -10°C unter kräftigem Rühren zu 43,5 g (0,25 Mol) N,N-Diäthylaminodichlorphosphan in 200 ml TMF langsam zugetropft.

Es folgt 6 Stunden Erhitzen unter Rückfluß. Danach wird die Reaktionsmischung unter N_2 filtriert. Das Filtrat wird eingeengt und das zurückbleibende Öl in 200 ml trockenem n-Hexan (N_2 gesättigt) gelöst. Anschließend wird vorsichtig gut getrockneter Chlorwasserstoff eingeleitet, worauf sich ein weißer Niederschlag bildet. Wenn kein weiterer Niederschlag mehr erfolgt, wird die Gaseinleitung beendet. Man wartet, bis sich der Niederschlag abgesetzt hat und trennt dann die überstehende klare Lösung mit einer Pipette ab. Nach Abdestillieren des n-Hexan wird der Rückstand im Vakuum fraktioniert.
Ausb. 27 g (43 %), gelbes Öl Sdp. 169°C / 0,15 Torr.

4.1.2. Diphenylalkylphosphane

Die Phosphane 6 - 10 sind vergleichbar zur Darstellung von Triarylphosphanen aus Diphenylchlorphosphan und Alkylmagnesiumhalogeniden zugänglich.

$$(Ph)_2PCl + R\text{-}MgHal \longrightarrow (Ph)_2P\text{-}R + MgHal_2$$

(R = Alkyl)

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Die ätherische Grignardlösung aus 0,25 Mol Alkylhalogenid und 7 g (0,29 g-Atome) Magnesium in 150 ml Ether wird bei -10°C mit 50 g (0,23 Mol) Diphenylchlorphosphan (in 75 ml Benzol) versetzt und danach 30 min unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird mit gesättigter NH_4Cl-Lösung, die 30 min mit N_2 gespült wurde, zerlegt. Die org. Phase wird abgetrennt und mit Na_2SO_4 (das Na_2SO_4 wird 1/2 Std. im N_2-Strom vorbehandelt, wobei öfters geschüttelt wird) getrocknet. Danach wird das Lösungsmittel abgezogen und das zurückbleibende gelbe, widrig riechende Öl im Vakuum destilliert (vgl. Tab. 21).

Die Phosphane 11 und 12 sind äußerst oxidationsempfindlich,

sodaß nach obiger Vorschrift größtenteils die entsprechenden Phosphanoxide isoliert wurden. Während Diphenylisopropylphosphanoxid mit Trichlorsilan reduziert werden konnte, war Diphenylbenzylphosphan auf diesem Weg nicht zugänglich.

Reduktion von Diphenylisopropylphosphanoxid[127]

24,4 g (0,1 Mol) Diphenylisopropylphosphanoxid, 14,9 g (0,11 Mol) Trichlorsilan und 11,0 g (0,11 Mol) Triäthylamin werden in 100 ml absolutem Benzol gelöst und unter N_2 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Anschließend werden 100 ml 30-proz. Natronlauge (N_2-gespült) zugegeben, die organische Phase abgetrennt und zweimal mit sauerstofffreiem Wasser gewaschen. Die benzolische Lösung wird mit N_2-gesättigtem Na_2SO_4 getrocknet. Danach wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand unter Vakuum fraktionierend destilliert.

Sdp. 145 - 147°C / 0,5 Torr Ausb. 18 g (79 %)

Diphenylbenzylphosphan

Eine Lösung von 12,5 g (0,06 Mol) $NaP(C_6H_5)_2$ [+)] in 120 ml abs. Toluol wird im Schlenkrohr (unter N_2) bei -10°C tropfenweise mit 7,6 g (0,06 Mol) Benzylchlorid versetzt. Gegen Ende der Reaktion entfärbt sich die ursprünglich orange-gelbe Lösung. Man erwärmt auf Raumtemperatur, rührt noch 60 min und läßt dann die Reaktionsmischung ca. einen Tag stehen, bis sich feinkristallines NaCl vollständig abgesetzt hat. Anschließend wird die überstehende Lösung mit einer Pipette vorsichtig abgetrennt. Nach Entfernen des Lösungsmittels bleibt ein zähes Öl zurück, das fraktionierend im Vakuum destilliert wird.
Sdp. 146 - 148°C / 0,15 Torr Ausb. 12,6 g (76 %)
Das farblose Öl verfestigt sich später und kann aus abs. Methanol umkristallisiert werden.
Schmp. 141 - 142°C

+) Dargestellt aus Triphenylphosphin und Natrium in flüssigem Ammoniak.
Für die Überlassung danke ich Herrn Gerhard Frey.

Diphenyl-^{13}C-methylphosphan

0,49 g (0,0706 g-Atome) blanke Lithiumschnitzel werden in 30 ml wasserfreiem, N_2-gesättigtem THF vorgelegt. Nach Zutropfen (unter N_2-Strom) von 2 ml einer Lösung von 7,76 g (35,3 mmol) frisch destilliertem Diphenylchlorphosphan in 25 ml THF springt die Reaktion an, wobei sich die Metalloberfläche gelb färbt. Unter Rühren und Erwärmen auf 50°C wird das restliche Chlorphosphan langsam zugegeben, bis sich gegen Ende der Umsetzung das gesamte Lithium aufgelöst hat und die Lösung tiefrot gefärbt ist. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 30 min unter Rückfluß erhitzt und anschließend abgekühlt. Bei 0°C tropft man zum so bereiteten Reagens 5 g (35,3 mmol) ^{13}C-markiertes Methyljodid[+)] in 25 ml THF langsam zu. Das Ende der Reaktion wird durch einen scharfen Umschlagspunkt der roten Lithiumphosphidlösung zur hellgelben Phosphanlösung angezeigt. Es ist zweckmäßig, etwas Lithiumdiphenylphosphid in THF in einem Tropftrichter vorrätig zu haben, um ggf. einen kleinen Überrest des markierten Halogenids sofort ohne Verluste vollständig umsetzen zu können.

Danach wird direkt aus dem Reaktionsgefäß zuerst das Lösungsmittel abgezogen und anschließend der Rückstand, der u.a. LiCl enthält, fraktionierend im Vakuum destilliert.

Ausb. 5,8 g (82 %) farblose Flüssigkeit vom Sdp. 80 - 81°C / 0,05 Torr
(Lit.[128] unmarkierte Verbindung Sdp. 108 - 110°C / 0,15 Torr).

Sehr charakteristisch sind die Absorptionen bei 1276 cm^{-1} und 872 cm^{-1}. Die Bande bei 1276 cm^{-1} entspricht der symmetrischen Deformationsschwingung δ_{C-H} einer an den Phosphor gebundenen Methylgruppe ("1300 cm^{-1} Bande" von Verbindungen

---

[+)] Nach zahlreichen Vorversuchen mit unmarkiertem Material wurden von der Fa. Amersham-Buchler, Braunschweig, 5,0 g zu 90 % mit ^{13}C angereichertes Methyljodid bezogen und eingesetzt.

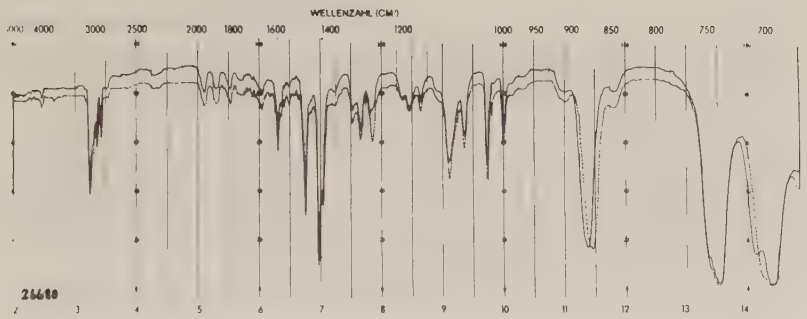


Abb. 29. Vergleich der IR-Spektren von Methyldiphenylphosphan (———) und ^{13}C-Methyldiphenylphosphan (----) (Film).

mit P-CH_3)[129], die gegenüber dem nichtmarkierten Phosphan um 7 cm^{-1} langwellig verschoben ist. Die asymmetrische δC-H-Bande liegt bei 1420 bzw. 1423 cm^{-1}. Nach der Literatur ist die Schwingung bei 872 cm^{-1} (unmarkierte Verbindung 878 cm^{-1}) als CH_3 rocking-Frequenz anzusprechen.[130,131]

Abb. 30. ^{1}H-NMR-Spektrum von ^{13}C-Methyldiphenylphosphan in $CDCl_3$.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum (Abb. 30) zeigt für die Methylprotonen ein Duplett von Dupletts, hervorgerufen durch Kopplung mit dem ^{31}P- und ^{13}C-Kern (δ = 1,58 ppm, J_{HP} = 3,6 Hz, J_{HC} = 129,5 Hz). Im Zentrum der beiden Dupletts erkennt man die Absorption (δ = 1,58 ppm, J_{HP} = 3,6 Hz) des nichtmarkierten Anteils. Ein Vergleich der maschineninternen Integrale ergibt für die Methylgruppe eine ^{13}C-Anreicherung von ca. 90 %.
δ = 7,0 - 7,7 ppm (10 arom. H).
$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR (D_6-Benzol, TMS intern): δ = 12,6 ppm (CH_3, d, J_{CP} = 16,0 Hz)
$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR (D_6-Benzol, 0,1 M TMP extern): δ = -29,5 ppm (d, J_{PC} = 15,5 Hz)

4.1.3. Dialkylphenylphosphane[119]

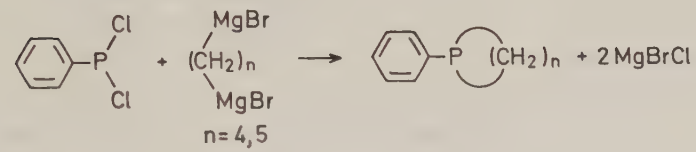
Die Darstellung dieser oxidationsempfindlichen Phosphane erfolgte durch Umsetzung von 2 Mol Grignardreagens (aus CH_3I bzw. CH_3CH_2Br) mit 1 Mol Dichlorphenylphosphan (vgl. Arbeitsvorschrift unter 4.1.2.).

4.1.4. Triäthylphosphan[120]

Zu einer aus 12,16 g (0,5 g-Atome) Magnesium und 54,5 g (0,5 Mol) Äthylbromid in 150 ml Ether bereiteten Grignardlösung werden unter Eiskühlung und Rühren im Verlauf von 3 Std. 41,0 g (0,13 Mol) Triphenylphosphit, gelöst in 70 ml Ether, zugetropft. Danach wird noch 3 Std. unter Rückfluß gekocht. Anschließend wird direkt aus dem Reaktionsgefäß zuerst der Ether und dann das Triäthylphosphan durch fraktionierte Destillation abgetrennt.
Sdp. 125 - 128°C / 760 Torr. Ausb. 9,4 g (60,5 %)

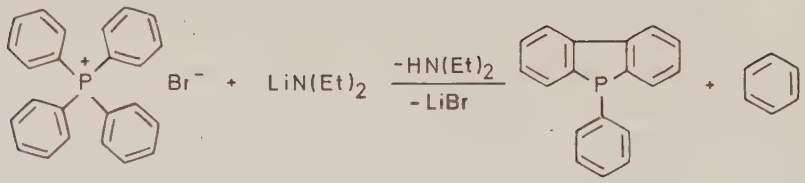
4.1.5. Cyclische Phosphane

1-Phenyl-phospholan 16 und 1-Phenylphosphorinan 17[121,122]



11,5 g (0,47 g-Atome) Magnesium, überschichtet mit 30 ml absolutem Ether werden mit 50 g (0,23 Mol) 1,4-Dibrombutan bzw. mit 53,3 g (0,23 Mol) 1,5-Dibrompentan in 250 ml Ether zur Reaktion gebracht. Nach Beendigung derselben wird zur Vervollständigung noch 2 Std. unter Rückfluß erhitzt und danach die entstandene, in Ether unlösliche (2 Phasen!), bifunktionelle Grignardverbindung unter Stickstoff vom restlichen Magnesium abdekantiert. Anschließend werden bei -5°C 20,6 g (0,115 Mol) Diphenylchlorphosphan in 75 ml Ether tropfenweise zugegeben. Gegen Ende der Umsetzung wird der Kolbeninhalt durch ausgeschiedenes Magnesiumsalz dicklich. Es wird noch 2 Std. unter Rückfluß gekocht und danach der Ether abgezogen. Die zurückbleibende grau-weiße, poröse Masse wird bei ca. 10 Torr der Destillation aus einem Ölbad unterworfen, bis bei einer Badtemperatur von 280°C nichts Nennenswertes mehr übergeht. Das schwach gelb gefärbte Destillat wird bei vermindertem Druck im Stickstoffstrom fraktioniert.
Siedepunkte und Ausbeuten siehe Tab. 21.

5-Phenyldibenzophosphole[123]

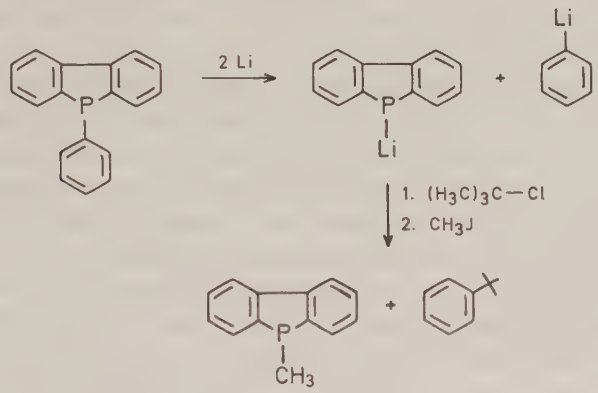


25,2 g (0,06 Mol) fein gepulvertes und gut getrocknetes Tetraphenylphosphoniumbromid[+)] werden mit 0,2 Mol Lithiumdiäthylamid in 100 ml Ether unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß versetzt. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wird 2 Std. unter Rückfluß erhitzt. Danach werden vorsichtig 100 ml 4 n HCl zugegeben und die etherische Schicht abgetrennt. Die Etherschicht wird mit etwas Benzol versetzt und zweimal mit 100 ml einer Mischung aus gleichen Teilen konz. Salzsäure und 30-proz. Formaldehyd-Lösung gründlich geschüttelt. Die dabei entstehende Phosphoniumsalzlösung wird mit NaOH alkalisch eingestellt, wobei sich das Phosphan zurückbildet und ausfällt.
Das Phosphan wird aus absolutem Methanol umkristallisiert. Gelblich-weiße Kristalle von Schmp. 92 - 94°C, Ausb. 11,2 g (71 %).
Zur Darstellung von Lithiumdiäthylamid[132,133] wird aus 52,3 g (0,33 Mol) Brombenzol und 4,9 g Lithium Phenyllithium in 170 ml Ether bereitet, das langsam unter Eiskühlung mit 18,25 g (0,25 Mol) Diäthylamin in 30 ml Ether versetzt wird. Danach wird noch 2 Std. erhitzt. Das aktive Reagens wird sofort verwendet.

[+)] Tetraphenylphosphoniumbromid, das leicht ein Hydrat bildet, wurde 3 Tage bei 150°C in der Trockenpistole unter Vakuum über P_2O_5 getrocknet.

5-Methyldibenzophosphole[134]

Die Synthese wurde nach folgendem Reaktionsweg durchgeführt. Das cyclische Lithiumphosphid reagiert nicht mit tert. Butylchlorid, sodaß das mitentstehende Phenyllithium selektiv entfernt werden kann.[135]



0,69 g (0,098 g-Atome) blanke Lithiumschnitzel werden in 150 ml absolutem, N_2-gesättigtem THF vorgelegt. Anschliessend werden 1/3 von insgesamt 12,6 g (0,048 Mol) 5-Phenyldibenzophosphol in fester Form zugegeben. Man wartet, bis Erhitzung eintritt, die nach ca. 1 Std. nachläßt, und gibt dann den Rest des Phosphans zu. Nach ca. 3 Std. ist die exotherme Reaktion beendet. Zur Vervollständigung (bis sich alles Li gelöst hat) kocht man noch ca. 2 Std. unter Rückfluß und kühlt anschließend auf 0°C ab. Unter Rühren gibt man tropfenweise 4,44 g (0,048 Mol) tert.-Butylchlorid in 20 ml THF zu. Man kocht 20 min auf und kühlt wieder ab. Danach werden 6,95 g (0,049 Mol) Methyljodid in 30 ml THF zugetropft, wobei sich gegen Ende der Reaktion die tiefrote Lösung entfärbt. Der Reaktionsmischung wird nach 60 min Erhitzen 100 ml sauerstofffreies Wasser und 150 ml Ether zugefügt. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Na_2SO_4 getrocknet, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand unter Vakuum destilliert.

Ausb. 5,2 g (55 %) farblose Flüssigkeit vom Sdp. 89 - 91°C / 0,02 Torr.

4.2. Synthese der 2-Aminophenole

4.2.1. 2-Amino-4,6-di-tert.-butylphenol[23]

Eine Lösung von 17,3 g (10 mMol) Sulfanilsäure und 5,4 g (51 mMol) Na_2CO_3 in 100 ml Wasser wird bei 15°C mit einer Lösung von 7,05 g (102 mMol) Natriumnitrit in 20 ml Wasser versetzt und in eine Mischung von 22,3 ml HCl und 120 g Eis gegossen. Nach 15 Minuten gibt man die Suspension unter Rühren und Stickstoff bei 5°C in einen 2 Liter Dreihalskolben zu einer Lösung von 20,7 g (93,7 mMol) 4,6-Di-tert.-butylphenol in 250 ml Methanol und 100 ml 5 n NaOH. Nach einer Std. Rühren bei Raumtemperatur verdünnt man den trüben roten Brei mit 500 ml Wasser und versetzt mit NaOH bis zur stark alkalischen Reaktion. Dann erwärmt man auf 80 - 90°C und läßt eine gesättigte $Na_2S_2O_4$-Lösung zutropfen, bis die rote Farbe verschwindet und das Aminophenol auskristallisiert. Nach 15 Minuten Nachrühren saugt man rasch ab und wäscht in der Nutsche mit wenig Ligroin (120°C), bis das Produkt hellgelbe Farbe annimmt. Die oxidationsempfindliche Verbindung wird in Ether aufgenommen und alkalifrei gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und aus Ligroin (120°C) umkristallisiert.
Fp: 170 - 171°C, Ausbeute 70 % der Theorie.

4.2.2. 2-Amino-4-(triphenylmethyl)-6-tert.-butylphenol

2-tert.-Butyl-4-(triphenylmethyl)phenol[136]

24 g (0,16 Mol) 2-tert.-Butylphenol und 26 g (0,1 Mol) Triphenylmethanol werden in 250 cm^3 Eisessig durch Erwärmen und Rühren gelöst. Bei ca. 40°C läßt man 40 g konz. H_2SO_4 zutropfen. Nach Beendigung des Zutropfens wird 30 Min. nachgerührt und 24 Std. stehen gelassen. Der gelbe Niederschlag wird abgesaugt und mit Eisessig gewaschen. Anschließend

wird aus Methanol umkristallisiert.
Ausb. 30 g (77 %), Schmp. 173°C.

2-tert.-Butyl-4-(triphenylmethyl)-6-nitrophenol[137]

Zu einer Lösung von 53 g (0,135 mol) 2-tert.-Butyl-4-(triphenylmethyl) phenol in 600 ml Chloroform läßt man unter Rühren und Eiskühlung 45 ml konz. Salpetersäure so zutropfen, daß die Temperatur 6°C nicht überschritten wird. Anschließend wird die rotgefärbte Chloroformphase abgetrennt, dreimal mit Wasser gewaschen, eingedampft und der Rückstand gelöst in einem Gemisch aus Petroläther/Chloroform (3:1) über eine Kieselgelsäule (Aktivitätsstufe 2-3) fraktioniert. Auf der Säule bleibt als rote Fraktion das durch Oxidation entstandene 2-tert.-Butyl-5-(triphenylmethyl)-1,2-benzochinon zurück.[138] Das gelbe Eluat liefert analysenreine gelbe Kristalle.
Ausb. 42 g (71 %), Schmp. 158°C

2-Amino-4-(triphenylmethyl)-6-tert.-butylphenol[137]

Eine Lösung von 13,1 g (30 mMol) 2-tert.-Butyl-6-nitro-4-(triphenylmethyl)phenol in 1300 ml Ethanol und 100 ml Wasser wird auf 80 - 90°C erwärmt. Dann läßt man innerhalb von 30 Min. eine frisch zubereitete wäßrige alkalische Natriumdithionitlösung (21 g $Na_2S_2O_4$, 350 ml Wasser, 6,5 ml 5 n NaOH) zutropfen. Die Reaktion ist beendet, wenn sich die anfänglich grünrote Lösung entfärbt hat. Nach dem Abkühlen werden die farblosen Kristalle abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und getrocknet.
Ausb. 10,3 g (84 %), Schmp. 210°C (Zers.).

4.2.3. 2-Amino-4-(triphenylmethyl)phenol[139]

3,81 g (10 mmol) 2-Nitro-4-(triphenylmethyl)phenol, erhältlich durch Nitrierung von 4-Triphenylmethylphenol nach Baroni[140], werden in 200 ml 5 M Natronlauge unter Zusatz von wenig Ethanol gelöst. Die klare rote Lösung wird bei 60°C spatelweise mit insgesamt 10 g $Na_2S_2O_4$ versetzt, so daß die Lösung nach 30 min hellgelb geworden ist. Beim Abkühlen kristallisiert das Aminophenol in farblosen Nadeln, die gut mit Wasser gewaschen und getrocknet werden.
Ausb. 2,8 g (79 %), Schmp. 242 - 244°C.

5. Synthese der (2-Hydroxyphenylimino)phosphorane / 2,3 Dihydro-1,3,2λ^5-benzoxazaphosphole

5.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung aus Dibromphosphoranen (Weg A)

Zu einer Lösung des Phosphans (10 mmol) in 100 ml absol. O_2-freiem Benzol läßt man im N_2-Strom unter Rühren bei 5°C langsam 0,5 ml (10 mmol) Brom, gelöst in 20 ml Benzol, tropfen. Das Dibromphosphoran[22] fällt als gelber Niederschlag aus. Nach beendeter Bromaddition werden der Suspension 2,6 g (26 mmol) Triethylamin zugesetzt und sofort danach 10 mmol des jeweiligen Aminophenols in fester Form hinzugefügt. Man läßt 15 min bei Raumtemperatur weiterrühren und kocht danach 60 min unter Rückfluß. Ausgefallenes Reaktionsprodukt, zum größten Teil Triethylammoniumbromid, wird nach Abkühlen abgesaugt. Nach Abziehen des Lösungsmittels aus dem Filtrat wird der i.a. feste Rückstand umkristallisiert.

Tabelle 22 enthält die zum Umkristallisieren geeigneten Lösungsmittel sowie Ausbeuten und analytische Daten der dargestellten Verbindungen.

5.2. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung aus Dichlorphosphoranen (Weg B)

Unter Stickstoff wird zu einer Lösung von Hexachlorethan (20 mmol) in absol. Acetonitril das Phosphan (10 mmol) gegeben. Man erhitzt unter Rühren 60 min unter Rückfluß.[24] Nach Abkühlen werden 150 ml absol. Benzol und Triethylamin (20 mmol) zugesetzt. Unter Rühren wird während 30 min das Aminophenol (10 mmol) bei Raumtemperatur, gelöst in ca. 50 ml absol. Benzol, zugetropft. Man kocht 15 min unter Rückfluß und saugt das ausgefallene Triethylammoniumchlorid ab. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der feste Rückstand umkristallisiert (Tab. 22).

Tab. 22. Analytische Daten der (2-Hydroxy-phenylimino)phosphorane / 2,3-Dihydro 1,3,2 λ^5-benzoxazaphosphole

Verb.	Ausb. (%) Synth.-Weg	Schmp. (°C) Lösungsm.	Summenformel Molmasse Ber.	Gef.		C (%)	H (%)	N (%)	P (%)[a]
3	83	180-181	$C_{33}H_{38}NOP$		Ber.	79,96	7,73	2,82	
	A	PÄ 50/70	495,7	495	Gef.	79,71	7,84	2,84	
4	72	118-120	$C_{48}H_{44}NOP$		Ber.	84,55	6,50	2,05	
	A	EtoH	681,9	681	Gef.	84,37	6,59	2,01	
5	54	142-143	$C_{33}H_{38}NOP$		Ber.	79,96	7,73	2,82	
	A	PÄ 50/70	495,7	495	Gef.	80,18	7,55	2,69	
6	57	208-210	$C_{48}H_{44}NOP$		Ber.	84,55	6,50	2,05	
	B	EtoH/$CHCl_3$	681,9	681	Gef.	84,61	6,63	1,97	
7	79	164	$C_{36}H_{44}NOP$		Ber.	80,41	8,25	2,60	
	A	PÄ 50/70	537,7	537	Gef.	80,27	8,30	2,62	
8	68	168-169	$C_{33}H_{38}NOP$		Ber.	77,47	7,48	2,73	
	A	PÄ 50/70	511,7	511	Gef.	77,33	7,64	2,73	
9	58	174-176	$C_{48}H_{44}NO_2P$		Ber.	82,61	6,36	2,01	
	A	PÄ 50/70 / $CHCl_3$	697,9	697	Gef.	82,77	6,50	2,02	

Tab. 22 Fortsetzung

Verb.	Ausb. (%) Synth.-Weg	Schmp. (°C) Lösungsm.	Summenformel Molmasse Ber.	Gef.		Elementaranalyse C (%)	H (%)	N (%)	P (%)[a]
10	72	210	$C_{34}H_{40}NOP$		Ber.	80,12	7,91	2,75	
	A	PÄ 50/70/EtOH	509,7	509	Gef.	79,97	7,76	2,71	
11	68	152-154	$C_{49}H_{46}NOP$		Ber.	84,57	6,66	2,01	
	A	PÄ50/70/$CHCl_3$	695,9	695	Gef.	84,53	6,71	2,02	
12	69	169	$C_{27}H_{34}NOP$		Ber.	77,30	8,17	3,34	7,38
	A	PÄ 50/70	419,5	419	Gef.	77,57	8,30	3,31	7,43
13	76	171	$C_{27}H_{34}NOP$		Ber.	77,35	8,15	3,33	
	A	PÄ 50/70	420,4	420	Gef.	77,37	8,43	3,44	
15	68	181	$C_{42}H_{40}NOP$		Ber.	83,31	6,64	2,31	
	A	EtoH	606,6	606	Gef.	83,61	6,90	2,25	
16	59	113	$C_{38}H_{32}NOP$		Ber.	83,04	5,87	2,55	
	A	$CHCl_3$/Ether	549,7	549	Gef.	82,88	6,24	2,33	
17	65	144-145	$C_{28}H_{36}NOP$		Ber.	77,57	8,37	3,23	7,14
	A	EtoH	433,6	433	Gef.	77,81	8,46	3,24	7,22
19	62	180-181	$C_{39}H_{34}NOP$		Ber.	83,10	6,08	2,48	
		EtoH	563,7	563	Gef.	82,97	6,07	2,46	

Tab. 22 Fortsetzung

Verb.	Ausb. (%) Synth.-Weg	Schmp. (°C) Lösungsm.	Summenformel Molmasse Ber.	Gef.		C (%)	H (%)	N (%)	P (%) a)
20	75	138-140	$C_{29}H_{38}NOP$		Ber.	77,85	8,50	3,13	6,92
	A	EtoH	447,6	447	Gef.	77,65	8,39	3,07	7,03
21	72	158	$C_{44}H_{44}NOP$		Ber.	83,38	7,00	2,21	4,89
	A	EtoH	633,8	633	Gef.	83,41	7,11	2,21	4,89
22	78	146-148	$C_{29}H_{38}NOP$		Ber.	77,82	8,56	3,13	6,92
	A	EtoH	447,6	447	Gef.	77,58	8,61	2,96	6,70
23	84	170	$C_{44}H_{44}NOP$		Ber.	83,38	7,00	2,21	4,89
	A	EtoH	633,8	633	Gef.	83,26	7,02	2,18	4,69
24	58	112	$C_{30}H_{40}NOP$		Ber.	78,06	8,73	3,03	6,70
	A	EtoH	461,6	461	Gef.	77,84	8,82	2,92	6,53
25	54	157	$C_{45}H_{46}NOP$		Ber.	83,43	7,16	2,16	4,78
	A	EtoH	647,8	647	Gef.	83,29	7,31	2,11	4,52
26	75	81° CH_3CN	$C_{33}H_{38}NOP$		Ber.	79,97	7,73	2,82	
	A	120° EtoH	495,7	495	Gef.	80,18	7,91	2,95	
27	63	180-181	$C_{48}H_{44}NOP$		Ber.	84,55	6,50	2,05	
	A	PÄ/Ether	681,9	681	Gef.	84,31	6,69	1,80	

Tab. 22 Fortsetzung

Verb.	Ausb. (%) Synth.-Weg	Schmp. (°C) Lösungsm.	Summenformel Molmasse Ber.	Gef.		Elementaranalyse C (%)	H (%)	N (%)	P (%) a)
28	56	208	$C_{37}H_{38}NOP$		Ber.	81,74	7,04	2,57	
	B	CH_3CN	543,7	543	Gef.	81,60	7,09	2,50	
30	64	136-138	$C_{35}H_{42}NOP$		Ber.	80,30	8,03	2,67	
	A	PÄ/Ether	492,7	492	Gef.	80,58	7,96	2,54	
32	72	146-148	$C_{25}H_{36}NOP$		Ber.	75,57	9,06	3,52	
	A	PÄ 50/70	397,6	397	Gef.	75,31	9,03	3,46	
33	57	197	$C_{40}H_{42}NOP$		Ber.	82,33	7,20	2,40	
	A	EtoH	583,8	583	Gef.	82,43	7,08	2,39	
34	82	189	$C_{32}H_{34}NOP$		Ber.	80,17	7,10	2,92	
	A	EtoH	479,6	479	Gef.	80,27	7,25	2,78	
35	75	276-277	$C_{47}H_{40}NOP$		Ber.	84,81	6,02	2,11	
	A	EtoH/Isoprop.	665,8	665	Gef.	85,00	6,17	2,06	
36	78	148	$C_{27}H_{32}NOP$		Ber.	77,67	7,73	3,35	
	A	PÄ 50/70	417,5	417	Gef.	77,94	7,91	3,44	

a) Phosphoranalysen wurden aus Kostengründen nur für einige Verbindungen durchgeführt

XIV. LITERATURVERZEICHNIS

1. F. Ramirez, A.V. Patwardhan, H.J. Kugler and C.P. Smith, J. Amer. Chem. Soc. 89, 6276 (1967)

2. F. Ramirez, A.V. Patwardhan, H.J. Kugler and C.P. Smith, Tetrahedron 24, 2275 (1968)

3. H.B. Stegmann, G. Bauer, E. Breitmaier, E. Herrmann und K. Scheffler, Phosphorus 5, 207 (1975)

4. H.B. Stegmann, R. Haller und K. Scheffler, Chem. Ber. 110, 3817 (1977)

5. G.S. Reddy und C.D. Weis, J. Org. Chem. 28, 1822 (1963)

6. E. Fluck, Die kernmagnetische Resonanz und ihre Anwendung in der anorganischen Chemie, 1. Auflage, S. 197, Springer Verlag Berlin 1963

7. D. Hellwinkel in Organic Phosphorus Compounds (G.M. Kosolapoff und L. Maier), 1. Auflage, Bd. 3, S. 240 ff., Wiley Interscience, London - New York 1972

8. R. Luckenbach, Dynamic Stereochemistry of Pentacoordinated Phosphorus and Related Elements, Thieme-Verlag, Stuttgart 1973

9. R. Haller, wissenschaftl. Zulassungsarbeit, Universität Tübingen 1975

10. I. Ugi, D. Marquarding, H. Klusacek, G. Gokel und P. Gillespie, Angew. Chem. 82, 741 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 9, 703 (1970)

11. P. Gillespie, P. Hoffmann, H. Klusacek, D. Marquarding, S. Pfohl, F. Ramirez, E.A. Tsolis und I. Ugi, Angew. Chem. 83, 691 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 10, 687 (1971)

12. R.R. Holmes, J. Amer. Chem. Soc. 100, 433 (1978)

13. Neueste Zusammenfassung: W.S. Sheldrick, Top. Curr. Chem. 73, 1 (1978)

14. E.L. Muetterties, W. Mahler und R. Schmutzler, Inorg. Chem. 2, 613 (1963)

15. H.B. Stegmann, K. Scheffler, G. Bauer, R. Grimm, S. Hieke und D. Stürner, Phosphorus 4, 165 (1974)

16. K. Scheffler, S. Hieke, R. Haller und H.B. Stegmann, Z. Naturforschung, Teil A 30, 1175 (1975)

17. S. Hieke, Dissertation, Universität Tübingen 1979

18. G. Bauer, Dissertation, Universität Tübingen 1973

19. K. Sasse, in Houben-Weyl-Müller, Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 12/1, Verlag G. Thieme, Stuttgart 1963

20. H. Amman, wissenschaftliche Zulassungsarbeit, Universität Tübingen 1972

21. R. Grimm, wissenschaftliche Zulassungsarbeit, Universität Tübingen 1973

22. L. Horner, H. Oediger, Liebigs Ann. Chem. 627, 142 (1959)

23. H.B. Stegmann, K. Scheffler, F. Stöcker und H. Bürk, Chem. Ber. 101, 262 (1968)

24. R. Appel, H. Schöler, Chem. Ber. 110, 2382 (1977)

25. H.V. Dumm, Dissertation, Universität Tübingen 1978

26. R. Gemander, wissenschaftliche Zulassungsarbeit, Universität Tübingen 1980

27. H.B. Stegmann, H.V. Dumm und K. Scheffler, Phosphorus and Sulfur 5, 159 (1978)

28. J.I.G. Cadogan, N.J. Stewart, N.J. Tweddle, J.C.S. Chem. Comm. 1978, 182

29. J.I.G. Cadogan, I. Gosney, E. Henry, T. Naisby, B. Nay, N.J. Stewart, N.J. Tweddle, J.C.S. Chem. Comm. 1979, 189

30. J.I.G. Cadogan, N.J. Stewart, N.J. Tweddle, J.C.S. Chem. Comm. 1979, 191

31. M. Sanchez, J. Brazier, D. Honalla, R. Wolf, Nouvean Journal de Chimie, Vol. 3, No. 12-1979, p. 775

32. H.B. Stegmann, F. Stöcker und G. Bauer, Liebigs Ann. Chem. 755, 17 (1972)

33. H.B. Stegmann, H.V. Dumm und K.B. Ulmschneider, Tetrahedron Lett. 24, 2007 (1976)

34. F. Ramirez und I. Ugi, Adv. Phys. Org. Chem. 9, 25 (1971)

35. J.I. Codogan, D.S.B. Grace, P.K.K. Lim und B.S. Tait, J. Chem. Soc. Perkin I, 2376 (1975)

36. L. Horner und A. Gross, Liebigs Ann. Chem. 591, 117 (1951)

37. D. Seyferth und D.E. Welch, J. Organometal. Chem. 2, 1-7 (1964)

38. H.B. Stegmann und K. Scheffler, Chem. Ber. 101, 262 (1968)

39. R. Haller, K. Scheffler, H.B. Stegmann und W. Winter, Chem. Ber. 114, 447 (1981)

40. W. Winter und R. Haller, bisher unveröffentlicht

41. H. Günzler, H. Böck, IR-Spektroskopie, Verlag Chemie, Weinheim, 1975

42. J.R. Pustinger, W.T. Cane, M.L. Neilson, Spectrochimica Acta 15, 909 (1959)

43. M. Sanchez, J.F. Brazier, D. Honalla und R. Wolf, Bull. Soc. Chim. France 10. 3930 (1967)

44. L.C. Thomas und R.A. Chittenden, Spectrochimica Acta 21, 1905 (1965)

45. L.C. Thomas, Interpretation of the Infrared Spectra of Organophosphorus Compounds, Heyden u. Son Ltd., London, 1974

46. A. Burmester, Dissertation, Universität Tübingen 1979

47. H. Goetz, F. Nerdel und K.H. Wiechel, Liebigs Ann. Chem. 665, 1 (1962)

48. H.J. Hediger, Infrarotspektroskopie, Akad. Verlagsgesellschaft, Frankfurt a.M., 1971

49. C.D. Reddy, S.S. Reddy, M.S.R. Naidu, Synthesis 12, 1004 (1980)

50. N.B. Colthup, L.H. Daly und S.E. Wiberley, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Academic Press, New York and London, 1964

51. M.I. Kabatschnik, Phosphorus 1, 117 (1971)

52. R.A. Chittenden und L.C. Thomas, Spectrochimica Acta 22, 1449 (1966)

53. W. Wiegräbe, H. Bock und W. Lüttcke, Chem. Ber. 99, 3737 (1966)

54. W. Wiegräbe und H. Bock, Chem. Ber. 101, 1414 (1968)

55. Vgl. H. Budzikiewicz, C. Djerassi, D.H. Williams, Mass Spectrometry of organic compounds, Hollen-Day Inc., San Francisco, Cambridge, London, Amsterdam 1967, S. 647

56. J. Martens, K. Praefcke, H. Schwarz und H. Simon, Phosphorus 6, 247 (1976)

57. M. Dankowski und K- Praefcke, Phosphorus and Sulfur 8, 105 (1980)

58. A. Schmidpeter und J. Luber, Phosphorus 5, 55 (1974)

59. G. Baccolini, P. Spagnolo and P.E. Todesco, Phosphorus and Sulfur 8, 127 (1980)

60. D.H. Williams und I. Fleming, Spektroskopische Methoden in der org. Chemie, Thieme-Verlag, Stuttgart 1971, S. 171 ff

61. D. Hellwinkel, C. Wünsche und M. Bach, Phosphorus 2, 167 (1973)

62. J. Seibl, Massenspektrometrie, Akademische Verlagsgesellschaft Frankfurt a. M. 1974, S. 107

63. D. Hellwinkel und W. Lindner, Chem. Ber. 109, 1497 (1976)

64. G. Wittig und A. Maercker, Chem. Ber. 97, 747 (1964)

65. G. Wittig und D. Hellwinkel, Chem. Ber. 97, 769 (1964)

66. D. Hellwinkel und G. Kilthan, Chem. Ber. 101, 121 (1968)

67. R. Hoffmann, J.M. Howell und E.L. Muetterties, J. Am. Chem. Soc. 94, 3047 (1972)

68. C.D. Hall, J.D. Bramblett und F.F.S. Lin, J. Am. Chem. Soc. 94, 9264 (1972)

69. J.I. Cadogan, R.O. Gould, S.E.B. Gould, P.A. Sadler, S.J. Swive und B.S. Tait, J. Chem. Soc., Perkin I, 1975, 2392

70. F.A. Cotton und G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, Wiley, New York 1962, S. 105

71. H. Kwart und K.G. King, d-Orbitals in the Chemistry of Silicon, Phosphorus and Sulfur, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1977

72. R.J. Gillespie, Angew. Chem. 79, 885 (1967)

73. P.F. Meunier, R.O. Day, J.R. Devillers und R.R. Holmes, Inorg. Chem. 17, 3270 (1978)

74. D. Hellwinkel, W. Blaicher, W. Krapp und W.S. Sheldrick, Chem. Ber. 113, 1406 (1980)

75. R. Appel und J. Halstenberg, Chem. Ber. 110, 2374 (1977)

76. Ch. Malavand und J. Barrans, Tetrahedron Lett. 3077 (1975)

77. A. Schmidpeter und Th.v.Criegern, Chem. Ber. 112, 3472 (1979)

78. W.S. Sheldrick, D. Schomburg, A. Schmidpeter und Th.v. Criegern, Chem. Ber. 113, 55 (1980)

79. D. Hellwinkel, W. Lindner und H.J. Wilfinger, Chem. Ber. 107, 1428 (1974)

80. G.M. Whitesides, M. Eisenhut und W.M. Bunting, J. Am. Chem. Soc. 96, 5398 (1974)

81. J.I. Cadogan, D. Grace und B.S. Tait, J. Chem. Soc. Perkin I, 2386 (1975)

82. B.R. Ezzell, L.D. Freedman, J. Org. Chem. 34, 1777 (1969)

83. G.E. Maciel, R.U. James in Inorg. Chem. 3 (11), 1650 ff (1964)

84. L. Maier, Chem. i. u. Zeit 9, 109 (1975)

85. F. Ramirez, A.J. Bigler und C.P. Smith, Tetrahedron Lett. 24, 5041 (1968)

86. M. Schlosser, T. Kadibelban und G. STeinhoff, Liebigs Ann. Chem. 743, 25 (1971)

87. G. Wittig und D. Hellwinkel, Chem. Ber. 97, 769 (1964)

88. K. Clauß, Chem. Ber. 88, 268 (1955)

89. J.R. van Wazer, C.F. Callis, J.N. Shoolery, R.C. Jones, J. Am. Chem. Soc. 78, 5715 (1956)

90. R. Schmutzler, J. Chem. Soc. 4551 (1964) und die hier angegebene Literatur

91. H. Goetz, H. Juds, F. Marschner, Phosphorus 1, 217 (1972)

92. M.H. Crutchfield, C.H. Dungan, J.H. Letcher, V. Merk und J.R. van Wazer, Topics in Phosphorus Chemistry Vol. 5, New York-London-Sidney, S. 192 ff (1967)

93. D.G. Gorenstein, J. Am. Chem. Soc. 97, 898 (1975)

94. D. Hellwinkel, Chem. Ber. 98, 576 (1965)

95. K. Seppelt, Chem. i. u. Zeit 9, 10 (1975)

96. R.S. Berry, J. Chem. Phys. 32, 933 (1960)

97. R. Hoffmann, J.M. Howell und E.L. Muetterlies, J. Am. Chem. Soc. 94, 3047 (1972)

98. K. Mislow, Acc. Chem. Res. 3 (10), 321 (1970)

99. N. Muller, P.C. Lauterbur, J. Goldenson, J. Am. Chem. Soc. 78, 3557 (1956)

100. R.F. Hudson und M. Green, Angew. Chem. 75, 47 (1963)

101. H. Dreeskamp und C. Schumann, J. Chem. Soc. D 1970, 671

102. K.I. The und R.G. Cavell, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1975, 716

103. J.A. Gibson, G.-V. Röschenthaler und V. Wrag, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1977, 1492

104. H. Schmidbaur, W. Buchner, F.H. Köhler, J. Am. Chem. Soc. 96, 6208 (1974)

105. N.J. De'ath, D.Z. Denney, D.B. Denney und C.D. Hall, Phosphorus 3, 205 (1974) und die dort angegebene Literatur

106. Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1970, 3. Auflage

107. K. Scheffler und H.B. Stegmann, Elektronenspinresonanz, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg, 1970

108. A.L. van Geet, Anal. Chem. 40, 2227 (1968)

109. A.L. van Geet, Anal. Chem. 42, 679 (1970)

110. H. Schindelbaur, Monatshefte für Chemie 96, 2051 (1965)

111. H. Goetz, F. Nerdel und K.H. Wiechel, Liebigs Ann. Chem. 665, 1 (1962)

112. M.A. Bennett und P.A. Longstaff, J. Am. Chem. Soc. 91, 6266 (1969)

113. L. Horner, P. Beck und R. Luckenbach, Chem. Ber. 101, 2899 (1968)

114. F.A. Hart und F.G. Mann, J. Chem. Soc. (London), 1955, 4107

115. J. Meisenheimer, Liebigs Ann. Chem. 449, 213 (1926)

116. H. Goetz und S. Domin, Liebigs Ann. Chem. 704, 1 (1967)

117. W. Kuchen und H. Buchwald, Chem. Ber. 92, 227 (1958)

118. M. Browning, J.R. Mellor, D.J. Morgan, J. Chem. Soc. (London), 1962, 693

119. K. Sasse, in Houben-Weyl-Müller, Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 12/1, S. 34, Verlag G. Thieme, Stuttgart, 1963

120. W. Wolfsberger und H. Schmidbaur, Syn. React. Inorg. Metal.-Org. Chem. 4(2), 149-156 (1974)

121. S. Grüttner und E. Krause, Chem. Ber. 49, 437 (1916)

122. G. Grüttner und M. Wiernik, Chem. Ber. 48, 1473 (1915)

123. H. Hoffmann, Chem. Ber. 95, 2563 (1962)

124. B.R. Ezzell und L.D. Freedman, J. Org. Chem. 34, 1777 (1969)

125. K. Issleib und W. Seidel, Chem. Ber. 92, 2681 (1959)

126. W.E. McEwen et al., J. Am. Chem. Soc. 100, 7304 (1978)

127. H. Fritzche, U. Hasserodt und F. Korte, Chem. Ber. 98, 171 (1965)

128. E. Lindner und A. Thasitis, Chem. Ber. 107, 2418 (1974)

129. L.C. Thomas, Interpretation of the Infrared Spectra of Organophosphorus Compounds, Heyden u. Son Ltd., London, 1974, S. 93

130. K.B. Mallion, F.G. Mann, B.P. Tong und V.P. Wystrach, J. Chem. Soc. 1963, 1327

131. L.C. Thomas und R.A. Chittenden, Spectrochimica Acta 21, 1905 (1965)

132. G. Wittig, Chem. Ber. 95, 2377 (1962)

133. J. Haug, Diplomarbeit, Universität Tübingen, 1978

134. B.R. Ezzell und L.D. Freedman, J. Org. Chem. 34, 1777 (1969)

135. A.M. Aguiar, J. Beisler und A. Mills, J. Org. Chem. 27, 1001 (1962)

136. D.R. Boyd und D.V.N. Hardy, J. Chem. Soc. 130, 630 (1928)

137. G. Bauer, K. Scheffler und H.B. Stegmann, Chem. Ber. 109, 2231 (1976)

138. R. Mayer, Dissertation, Universität Tübingen, 1954

139. K.B. Ulmschneider, Dissertation, Universität Tübingen, 1977

140. E. Baroni und W. Kleinau, Monatshefte f. Chemie 86, 251 (1936)

Lebenslauf

Richard Haller,
geboren am 3. August 1949 in Neuenbürg/Enz als Sohn des Oberförsters Kurt Haller (verst. 1965) und seiner Ehefrau Maria, geb. Haffa.

1956 - 1960	ev. Volksschulen in Enzklösterle und Spaichingen
1960 - 1968	Gymnasium in Spaichingen
31. 5. 1968	Reifeprüfung
Okt. 1968	Immatrikulation für Chemie und Biologie an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen
Juli 1970	Zwischenprüfung in Chemie und Biologie
April 1974 - Dez. 1974	Wissenschaftliche Arbeit in Chemie unter Anleitung von Prof. Dr. H.B. Stegmann. Thema: Darstellung und magnetische Untersuchung von P-Alkyliminophosphoranen
7. 2. 1975	Staatsexamen in Chemie und Biologie
April 1975 - April 1980	Anfertigung der vorliegenden Dissertation unter Leitung von Prof. Dr. H.B. Stegmann am Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen
Okt. 1976	Immatrikulation für Pharmazie
Sept. 1977	Erster Abschnitt der Pharmazeutischen Prüfung
Sept. 1978	Zweiter Abschnitt der Pharmazeutischen Prüfung
Okt. 1978 - Mai 1980	Wissenschaftlicher Angestellter am Org.-Chem. Institut der Universität Tübingen
Mai 1980 - Nov. 1980	Pharmaziepraktikum
19. 12. 1980	Dritter Abschnitt der Pharmazeutischen Prüfung
7. 7. 1981	Approbation als Apotheker

Meine akademische Ausbildung verdanke ich:

E. Bayer, E. Breitmaier, M. Hanack, G. Jung, G. Kortüm, W. Krauss, H. Krüger, H. Meier, E. Müller, H. Rau, A. Rieker, W. Rüdorff, W. Rundel, K. Scheffler, W. Schweizer, F.F. Seelig, H.B. Stegmann, J. Strähle, H. Straub, H. Suhr, W. Winter, W. Zeil und K.P. Zeller (Chemie)

E. Bünning, K.G. Grell, E. Kulzer, K. Mägdefrau, H. Metzner, F.P. Möhres, D. Neuweiler, V. Schwartz, B. Schwemmle, P. Wenk, S. Winkler, H. Zähner (Biologie)

H.P.T. Ammon, H. Auterhoff, E. Graf, H. Hamacher, K.A. Kovar, J.E. Schultz, E. Reinhard (Pharmazie)

Revellio

Grafische Betriebe GmbH
Karlsruher Straße 20
7730 VS-Villingen
Tel. (0 77 21) 5 50 66 / 5 50 67